

AUSSERORDENTLICHE EXZITON-POLARITONEN IN
ORGANISCHEN MOLEKÜLKRYSTALLEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

HEIN-JÖRG HESSE

aus Marburg

Marburg/Lahn 1976

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

AUSSERORDENTLICHE EXZITON-POLARITONEN IN
ORGANISCHEN MOLEKÜLKRYSTALLEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

HEIN-JÖRG HESSE

aus Marburg

Marburg/Lahn 1976

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg



vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am : 29. Juni 1976

Tag der mündlichen Prüfung : 12. Juli 1976

Berichterstatter :

Prof. Dr. W. Fuhs

Mitberichterstatter :

Prof. Dr. J. Stuke

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelles Vorgehen und Auswertung	4
2.1. Kristallstruktur und Morphologie	4
2.2. Meßanordnung	6
2.3. Kramers-Kronig-Analyse	7
3. Optische Spektren von Einkristallen eines Pentamethincyanin-Farbstoffs	9
3.1. Die {110}-Fläche	9
3.2. Spektren anderer Flächen	16
4. Diskussion der Spektren	23
4.1. Exziton-Polaritonen in uniaxialen Kristallen . .	24
4.2. Richtungsdispersion des außerordentlichen Polaritons in CTIP-Kristallen	29
4.3. Anwendung auf Reflexionsspektren von TCNQ ⁰ -Kristallen	34
4.4. Einfluß der Oberflächenqualität auf die optischen Spektren	41
5. Ausblick	48
Literaturverzeichnis	51

Zusammenfassung

An dem Pentamethincyanin-Farbstoff γ -Zyklopropyl-bis(1,3,3-Indolenin-2-yl)Pentamethin-Tetrafluoroborat wurden die Reflexionsspektren verschiedener Kristallflächen unter nahezu senkrechter Inzidenz im Energiebereich $1 \leq \hbar\omega \leq 5.7$ eV gemessen. Im sichtbaren Spektralbereich ergeben sich stark polarisationsabhängige Reflexionsbanden ($R \approx 80\%$) unterschiedlicher Breite, deren hoch-energetischer Abfall bei derselben Energie (2.9 eV) erfolgt. Durch Kramers-Kronig-Analyse wurde aus den Reflexionsspektren die komplexe Dielektrizitätskonstante berechnet. Es zeigt sich, daß die unterschiedlichen Reflexionsbanden von einer einzigen starken Molekülanregung hervorgerufen werden. Da im ϵ_2 -Spektrum Werte von über 300 erreicht werden, entsteht durch die enge Kopplung der Lichtwelle an die exzitonische Anregung ein Polariton. Die Resonanzenergie dieser Anregung ist auf den einzelnen Kristallflächen verschieden und hängt vom Winkel zwischen dem Wellenvektor $\vec{k}$ des Lichts und dem optischen Übergangsmoment ab. Die starke Verschiebung der Resonanzenergie von 1.73 eV auf einer {110}-Fläche nach 2.61 eV auf einer {100}-Fläche wird quantitativ als Richtungsdispersion eines außerordentlichen Polaritons beschrieben. Die Richtungsdispersion spielt auch in den optischen Spektren anderer Molekülkristalle eine große Rolle. Am Beispiel der optischen Spektren von TCNQ⁰-Kristallen wird gezeigt, daß sich durch diese Beschreibung auch die Spektren verwandter Molekülkristalle quantitativ deuten lassen.

1. Einleitung

Organische Molekülkristalle können interessante optische Eigenschaften zeigen. In manchen Fällen treten über 1 eV breite Banden hohen Reflexionsvermögens mit Werten bis zu 90% auf, die von scharfen Kanten bei niedriger und hoher Energie begrenzt werden. Dieses Phänomen wurde häufig als "metallische Reflexion" bezeichnet. Der Verlauf solcher Reflexionsbanden ist auf unterschiedlichen Kristallflächen verschieden. Voraussetzung für das Auftreten solcher spektakulärer Reflexionsspektren ist ein Übergang hoher Oszillatorstärke im isolierten Molekül. Deshalb wurden diese Reflexionsbanden hauptsächlich an Kristallen einiger Polymethin-Farbstoffe gefunden [1-3]. Aber auch andere Molekülkristalle, z.B. Anthrazen [4] und TCNQ⁰ [5] zeigen dieses Verhalten.

Um dieses Phänomen zu erklären wurde meistens versucht, die Reflexionskurven mit Hilfe von klassischen Dispersionsformeln zu fitten. Einfache Drude Theorie, Formeln vom Sellmeier-Typ oder Lorentz-Lorentz-Formeln wurden dazu verwendet [1-3,5]. Dieses Vorgehen bringt nur ein sehr formales Verständnis und wirft zudem die Frage auf, welche weitere Bedeutung der Wert der verwendeten Anpaß-Parameter hat.

Ein besseres Verständnis solcher Reflexionsspektren erwartet man, wenn die Besonderheit von Übergängen hoher Oszillatorstärke berücksichtigt wird. Die Kopplung der Kristallanregung an das Photonenfeld wird dort so stark, daß man Anregung (Exziton oder Phonon) und Photon nicht mehr getrennt behandeln kann [6]. Es entsteht ein neues Quasiteilchen des Festkörpers, das Polariton. Aufgrund der starken Kopplung ergibt sich, daß in dem Energiebereich zwischen der transversalen und der longitudinalen Resonanzenergie keine Moden des elektromagnetischen Feldes im Kristall existieren können. In diesem Energiebereich besitzt der Festkörper dann ein sehr hohes Reflexionsvermögen. Wegen der Breite der Reflexionsbanden sollte bei den starken elektronischen Anregungen in Molekülkristallen die Aufspaltung zwischen der transversalen und longitudinalen Energie etwa 1 eV betragen. Dieser Wert ist mehrere Größenordnungen höher als die Longitudinal-

Transversal-Aufspaltung bei Exzitonen in anorganischen Kristallen, die im meV-Bereich liegt.

Molekülkristalle zeichnen sich darüberhinaus auch durch starke Anisotropie aus. Dieser interessante Fall von Polaritonen in anisotropen Kristallen wurde theoretisch vor allem von HOPFIELD, TOSATTI und HARBEKE und MERTEN behandelt [7-10]. Ein wichtiges Ergebnis ist dabei, daß Polaritonenmoden mit gemischt longitudinal-transversaler Polarisation entstehen. Der Dispersionsverlauf dieser "außerordentlichen Polaritonen" hängt von der Richtung des Wellenvektors relativ zur optischen Achse ab. Durch diese "Richtungsdispersion" können bei einer beliebigen Ausbreitungsrichtung des Polaritons neue Strukturen in den optischen Spektren auftreten. Da die Energie einer gemischten Mode durch die transversale und longitudinale Resonanz begrenzt wird, erwarten wir, daß die Richtungsdispersion bei Exzitonen in Molekülkristallen viel stärker ausgeprägt ist als in anorganischen Kristallen. Bei Anthrazen wurden bereits Reflexions- und Elektronen-Verlust-Messungen unter Berücksichtigung der Richtungsdispersion diskutiert [11,12]. In diesem Fall ist es jedoch sehr kompliziert, eine quantitative Beschreibung der Richtungsdispersion zu geben, da eine Überlagerung mehrerer Übergänge im interessierenden Spektralbereich auftritt.

Während die Richtungsdispersion bei Phonon-Polaritonen [10] sehr intensiv studiert wurde, bestehen nur relativ wenige Untersuchungen über sie bei Exziton-Polaritonenmoden [8,13]. Neben Elektronen-Verlust-Messungen finden bei solchen Studien hauptsächlich zwei Arten der Reflexionsspektroskopie Anwendung: Reflexionsmessungen an ausgezeichneten Flächen unter schrägem Einfall oder Messungen unter nahezu senkrechtem Einfall auf allgemeinen Flächen. Die Interpretation der unter schrägem Einfall gewonnenen Spektren wird in anisotropen Kristallen durch die Tatsache erschwert, daß sich die Ausbreitungsrichtung des Polaritons als Funktion der Energie ändert. Bei Messungen unter senkrechtem Einfall tritt diese Schwierigkeit nicht auf. Dafür benötigt man bei diesen Experimenten Kristalle, die einige Flächen hoher Qualität mit unterschiedlicher Orientierung haben müssen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zu klären, inwieweit die optischen Spektren von anisotropen Molekulkristallen in diesem Polaritonenbild verstanden werden können. Dazu wurden Reflexionspektren verschiedener Kristallflächen eines Pentamethincyanin-Kristalls unter nahezu senkrechter Inzidenz gemessen. Die aus diesen Spektren durch Kramers-Kronig-Analyse gewonnenen optischen Konstanten werden diskutiert.

2. Experimentelles Vorgehen und Auswertung

2.1. Kristallstruktur und Morphologie

Die optischen Messungen wurden an Einkristallen des kationischen Zyaninfarbstoffes γ -Zyklopropyl-bis(1,3,3-Trimethyl-Indolenin-2-yl)-Pentamethin-Tetrafluoroborat (CTIP) vorgenommen (Fig.1). Synthese und Reinigung dieser Substanz wurden von W. PREßLER [14] durchgeführt. Die hervorstechende Eigenschaft des Farbstoffkations ist

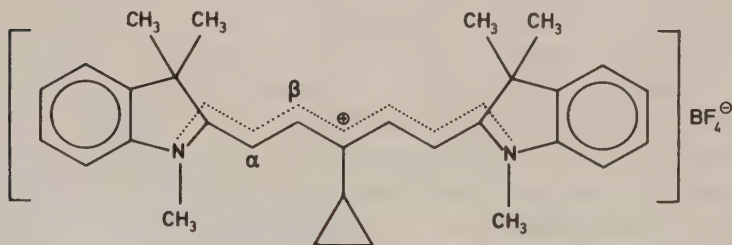


Fig.1 : Molekülstruktur des Pentamethincyanin-Farbstoffs (CTIP)

das entlang der Pentamethinkette zwischen den beiden Stickstoff-Atomen delokalisierte π -Elektronensystem (10π -Elektronen). Der erste optische Übergang des freien Kations (Lösung Methanol) erfolgt mit hoher Oszillatorstärke bei relativ kleiner Energie, 1.94 eV, und gibt der Lösung eine blaue Farbe. Dieser Übergang entspricht einer Anregung des π -Elektronensystems mit einem Übergangsmoment in Richtung der Molekülachse (N-N-Richtung).

Aus einer gesättigten Lösung des Farbstoffes in Methanol lassen sich durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels (2-3 Wochen) Einkristalle guter Qualität gewinnen. Sie besitzen eine typische Größe von $3 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ und haben in der Regel prismatische Form mit den Kristallflächen $\{\bar{1}00\}$, $\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{010\}$, $\{101\}$, $\{001\}$, und $\{01\bar{1}\}$ (Fig.2a). Abweichend von dieser Morphologie können auch Flächen mit anderer Indizierung auftreten, z.B. $\{10\bar{1}\}$ und $\{011\}$. Die Flächen wurden an einem 2-Kreis-Goniometer indiziert.

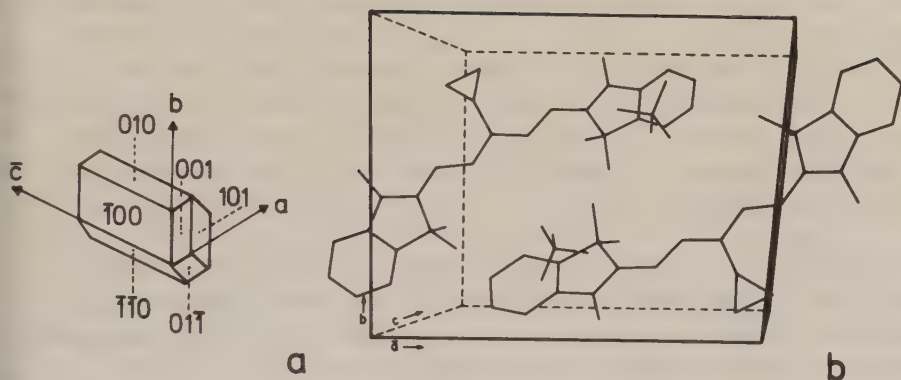


Fig.2 : Morphologie (a) und Einheitszelle (b) der CTIP-Kristalle.

Die Reflexionsmessungen wurden an $\{110\}$ und $\{010\}$ -Flächen mit metallisch-silbrigem Aussehen vorgenommen, an blauen $\{100\}$ -Flächen, die normalerweise am größten ausgebildet sind, sowie an kleinen grün-silbrigem $\{01\bar{1}\}$ und $\{10\bar{1}\}$ -Flächen. Während die $\{110\}$ -, $\{010\}$ - und $\{100\}$ -Flächen sehr gute Oberflächen hatten, zeigten die $\{01\bar{1}\}$ und $\{10\bar{1}\}$ -Flächen im Lichtmikroskop deutliche Kanten und Stufen sowie farbliche Inhomogenitäten. Aufgrund dieser Inhomogenitäten traten bei den beiden letztgenannten Flächen beträchtliche Streuverluste im reflektierten Strahl auf.

Wie eine Röntgenstrukturanalyse [15] ergab, kristallisiert der Farbstoff in triklinem Gitter mit 2 Molekülen in der Einheitszelle (Raumgruppe $P\bar{1}$) (Fig.2b). Die kristallographischen Daten lauten:

$a = 13.199(6) \text{ \AA}$; $b = 11.037(5) \text{ \AA}$; $c = 9.877(4) \text{ \AA}$; $\alpha = 104.76(3)^\circ$; $\beta = 100.16(3)^\circ$; $\gamma = 92.37(4)^\circ$; $V_{EZ} = 1364 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$, $D_m = 1.24 \text{ g cm}^{-3}$.

Für das folgende ist es sehr wichtig, daß die Achsen der beiden Kationen parallel zueinander orientiert sind. Die beiden zugehörigen BF_4^- -Anionen erkennt man als kleine Tetraeder in der Nähe des einen oder anderen Ringes des jeweiligen Kations. Aufgrund der engen Packung der Moleküle im Kristall ändern sich die Bindungswinkel innerhalb der

Pentamethinkette etwas, und das Molekül verliert seine ebene Gestalt. Die Delokalisierung des π -Elektronensystems bleibt jedoch weitgehend erhalten. Das Übergangsmoment der ersten Anregung des π -Elektronensystems verläuft auch im Kristall parallel zur Verbindungslinie der Stickstoff-Atome eines Kations. Diese Richtung entspricht im triklinen System einem Vektor $(-0.6239, 0.4225, 0.1294)$. Die parallele Ausrichtung der Moleküle im Kristall führt zu einer hohen optischen Anisotropie, die sich beispielsweise in den verschiedenen Farben der einzelnen Kristallflächen äußert.

Bei einer Charge der Kristallzucht bildeten sich statt der prismatischen Kristalle mit metallisch-silbrigen und blauen Flächen Plättchen mit goldenen und grünen Kristall-Flächen. Eine orientierende Röntgenstrukturanalyse [16] zeigte, daß es sich hierbei um eine zweite triklone Modifikation des Farbstoffs handelt. Die vorläufigen Daten dieser Kristalle lauten: $a = 20.0 \text{ \AA}$; $b = 18.2 \text{ \AA}$; $c = 14.6 \text{ \AA}$; $\pm 0.2 \text{ \AA}$; $\alpha = 71.1^\circ$; $\beta = 112.7^\circ$; $\gamma = 121.1^\circ$; $\pm 0.5^\circ$; $V_{EZ} = 4130 \text{ \AA}^3$. Das Volumen dieser Einheitszelle ist damit das 3,03-fache des Volumens der oben besprochenen Modifikation. Daraus kann man schließen, daß sich bei der zweiten Modifikation 6 Moleküle in der Einheitszelle befinden. Mit Hilfe der Lösungsspektren im IR- und UV/VIS-Bereich wurde sichergestellt, daß hier nicht eine Degradation des Moleküls -möglicherweise durch eine photochemische Reaktion- stattgefunden hatte, sondern das Molekül intakt geblieben war. Eine systematische Untersuchung der optischen Spektren dieser zweiten Modifikation von CTIP-Kristallen wird durch deren verminderte Oberflächenqualität beeinträchtigt. Optische Spektren dieser Modifikation sollen hier nicht besprochen werden. Alle Spektren, über die hier berichtet wird, beziehen sich auf die Modifikation, die 2 Moleküle pro Einheitszelle in paralleler Anordnung enthält (Fig.2).

2.2. Meßanordnung

Zur Aufnahme der Reflexionsspektren wurden die Kristalle auf Quarz- oder Kupfer-Plättchen aufgebracht und am Probenhalter befestigt. Um an einer Probe verschiedene kleine Kristallflächen vermessen zu können, wurden Kristalle mit einem Spezialklebstoff an einem Glasfaden angeheftet, und dieser durch Knetmasse auf dem Probenhalter fixiert. Mit einem Laser konnte man dann die Kristalloberfläche so

orientieren, daß einfallender und reflektierter Strahl zusammenfielen. Diese Vorjustierung außerhalb der Apparatur erleichterte anschließend die Feinjustierung im Spektrometer.

Die Messungen wurden an einem Vakuum-Gittermonochromator (McPherson 235) durchgeführt, dessen periphere Ausstattung in einer anderen Arbeit beschrieben ist [17]. Als Lichtquelle im Spektralbereich von 1.1 eV bis 5.7 eV diente eine Halogen- bzw. Deuteriumlampe, deren Strahlung durch einen Kalkspatpolarisator polarisiert wurde. An einer {110} und {100}-Fläche wurden über diesen Bereich hinaus unpolarisierte Messungen im Vakuum-UV bis 10 eV mit Hilfe einer Wasserstoff betriebenen Hintereggerlampe vorgenommen. Außerdem wurden bei diesen beiden Flächen Absorptionsmessungen im Bereich der Absorptionskanten durchgeführt. In der Regel erfolgten die Messungen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und unter nahezu senkrechter Inzidenz (Einfallswinkel $< 6^\circ$). Durch einen Schrittmotor, der einen konstanten Wellenlängenvorschub ($\Delta\lambda = 4-8 \text{ \AA}$) des Gitters gewährleistete, konnte in dem untersuchten Spektralbereich die eingestrahlte bzw. reflektierte Intensität jeweils vollautomatisch durchfahren werden. Dabei wurden die Meßwerte digitalisiert und auf Lochstreifen übertragen. Die Lochstreifen wurden anschließend durch einen Kleinrechner (HP-9810 A) ausgewertet und die Meßkurven auf dem Plotter ausgegeben.

Die Übereinstimmung der Spektren aufeinanderfolgender Runs war besser als 0.2%, was ein Maß für die Genauigkeit der Messungen darstellt. Die Variation der Absolutwerte des Reflexionsvermögens wird hauptsächlich durch die Oberflächenqualität der Proben bestimmt und liegt bei 5%.

2.3. Kramers-Kronig-Analyse

Eine Kramers-Kronig-Analyse (KKA) liefert bei gemessenem Reflexionsvermögen R die Spektren der optischen Konstanten n und k sowie Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten (DK) ϵ_1 und ϵ_2 . Dabei setzt die KKA im Prinzip die Kenntnis des Reflexionsvermögens im gesamten Energiebereich voraus. Da im Experiment jedoch nur ein kleiner Bereich erfaßt wird, ist man auf Extrapolationen angewiesen. In unserem Fall wurde die Reflexion auf der nieder-

energetischen Seite unter 1 eV langsam auf einen konstanten Wert gezogen. Auf der hochenergetischen Seite oberhalb 6 eV bzw. 10 eV wurde ein Abfall des Reflexionsvermögens proportional zu ω^{-p} angenommen ($p > 0$). Die Extrapolationen bei {110} und {100}-Flächen wurden so ausgeführt, daß sich berechnetes und gemessenes Absorptionsvermögen im Bereich der Kante in Übereinstimmung befanden. Für andere Kristallflächen wurde ähnlich extrapoliert. Es zeigte sich, daß der Verlauf des ϵ_2 -Spektrums sehr empfindlich von der Extrapolation an der niederenergetischen Seite abhängt. Bei um wenige % zu niedrig extrapolierten Reflexionswerten ergeben sich unvernünftig negative Werte für ϵ_2 . Bei zu hoch extrapolierten Werten dagegen treten vor der Absorptionskante artefizielle breite Absorptionsmaxima auf. Unstetigkeiten in der Steigung (Knicke) führen ebenfalls zu künstlichen Absorptionspeaks.

Bei einigen Spektren von Flächen mit sehr schlechter Oberflächenqualität konnten negative Werte der Absorptionskonstanten nicht durch geeignete Extrapolationen ausbalanciert werden. Dies werteten wir als Hinweis darauf, daß diese Spektren durch Anteile anderer Flächen verfälscht wurden. Im allgemeinen waren daher zur Berechnung eines Absorptionsspektrums mehrere Rechengänge mit unterschiedlichen Extrapolationen notwendig. Dazu wurde ein bei DESY entwickeltes KKA-Programm [18] so auf die Rechenanlage (CAE 90-10) adaptiert, daß eingegebene Reflexionsspektren und berechnete ϵ_1 - und ϵ_2 -Spektren auf dem Display abgebildet und korrigiert werden konnten. Durch dieses Darstellungsverfahren wurde auch der optimale Wert des Parameters p durch Eingabe einiger Testwerte ermittelt. Die Größe von p hat kaum Einfluß auf die energetische Lage der Absorptionsstrukturen, beeinflusst aber etwas deren Absolutwert.

Außerdem wurde auf diese Weise die Lage der Absorptionsstrukturen in Abhängigkeit vom Absolutwert der eingegebenen Spektren untersucht. Dabei zeigte sich, daß deren Lage praktisch erhalten bleibt, solange R nicht um einen Faktor 2 oder darüber geändert wird. Am Beispiel der Spektren einer {110} und {100}-Fläche konnte nachgewiesen werden, daß Ausdehnung des Meßbereiches von 5.7 eV auf 10 eV keinen Einfluß auf den Verlauf der ϵ_2 -Spektren im Spektralbereich unterhalb 3.5 eV hat, der in dieser Arbeit behandelt wird.

3. Optische Spektren von Einkristallen eines Pentamethin-Farbstoffs

3.1. Die $\{110\}$ -Fläche

Wenn man die optischen Eigenschaften eines Kristalls untersuchen will, der aufgrund seiner Struktur eine starke Anisotropie erwarten läßt, ist es sinnvoll, an einer Fläche zu beginnen, die einen Hauptschnitt des Kristalls darstellt, die also eine optische Achse enthält. In vielen Fällen kommt unter den natürlichen Flächen keine solche Fläche vor. Da es bei Molekulkristallen prinzipielle Schwierigkeiten macht, künstliche Kristallflächen für optische Spektroskopie zu präparieren, haben wir zunächst eine Fläche untersucht, die einem Kristallhauptschnitt möglichst nahe kommt.

Bei CTIP-Kristallen zeichnen die parallel zueinander ausgerichteten Molekülachsen, in deren Richtung ein starkes Übergangsmoment vorliegt, vermutlich eine optische Vorzugsrichtung aus. Den kleinsten Winkel zwischen der Molekülachse und einer natürlichen Kristallfläche (und damit größte Projektion des Übergangsmomentes) trifft man auf der $\{110\}$ -Fläche an, wo er 9.4° beträgt. Fig.3 zeigt die optischen Spektren der $\{110\}$ -Fläche. Die Reflexion ist außerordentlich anisotrop. Maximales Reflexionsvermögen in Form einer breiten Bande über den gesamten sichtbaren Spektralbereich erhält man für Licht, das parallel zur Projektion der Molekülachse auf die $\{110\}$ -Fläche polarisiert ist ($E||$, -77° gegen c-Richtung). Bei senkrecht polarisiertem Licht ($+13^\circ$ gegen c) weist das Reflexionsspektrum kaum Struktur auf und liegt bei nur 6% ($E\perp$). Wir schließen aus dieser Polarisationsabhängigkeit, daß es die Anregung des π -Elektronensystems der CTIP-Kationen ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) ist, die zu dieser etwa 1.2 eV breiten strukturierten Bande führt. Die Reflexionswerte im Bereich der Bande liegen um 80% und erreichen bei 1.8 eV im Maximum 90%. Es ist auffallend, daß das Maximum eine deutlich asymmetrische Form hat. An der hoch- und niederenergetischen Seite der Bande tritt ein bemerkenswert steiler Abfall auf. Besonders ausgeprägt ist dieser bei hoher Energie, wo die Reflexion nahe 2.9 eV abrupt auf Werte von einigen Prozent abfällt. Erst oberhalb 3.5 eV führen weitere Übergänge zu einem erneuten Anwachsen des Reflexionsvermögens in beiden Polarisationsrichtungen.

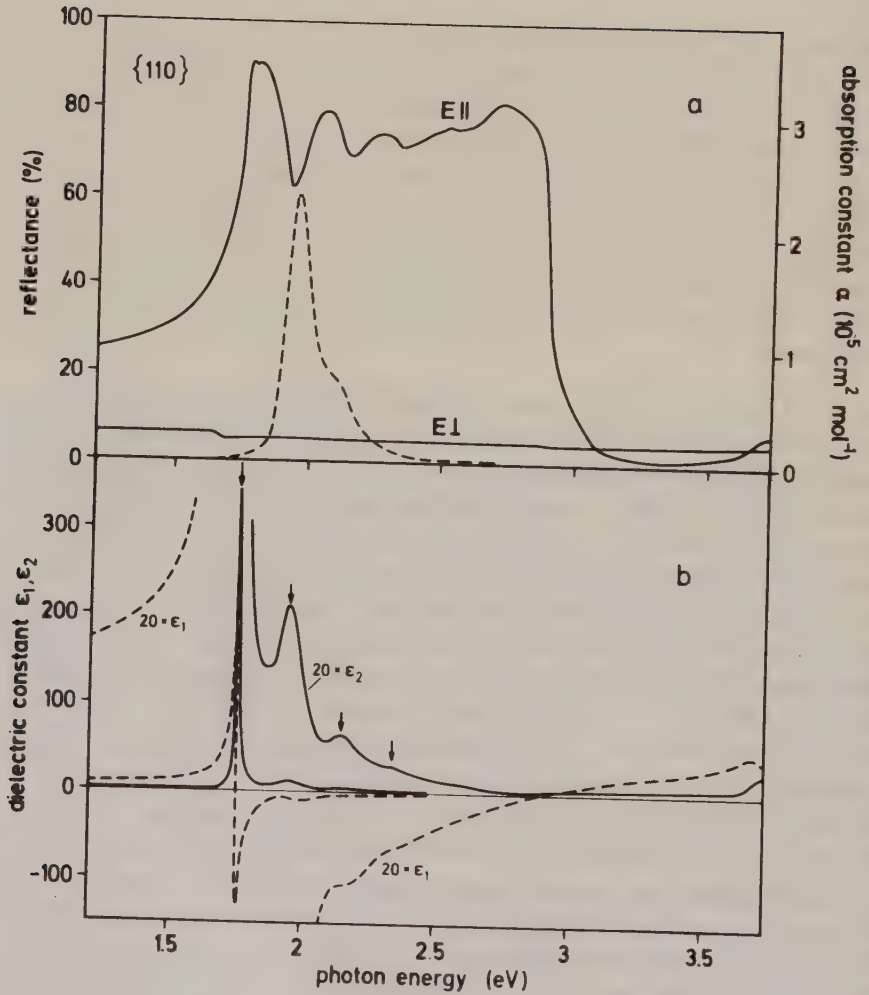


Fig.3 : (a) Reflexionsspektren (ausgezogene Kurven) einer $\{110\}$ -Fläche für Licht polarisiert $\parallel$ und $\perp$ zur Projektion des Übergangsmoments. Gestrichelte Kurve: Absorptionsspektrum des Farbstoffs in Methanollösung. (b) Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten (DK) ϵ_1 (gestrichelte Kurve) und ϵ_2 (ausgezogene Kurve) für $\parallel$ -Polarisation des Lichtes.

Ganz ähnliche Spektren wurden an anderen Polymethinfarbstoffen [1-3] und kürzlich an TCNQ⁰ [5] gefunden. Fig.3a zeigt außerdem das Absorptionsspektrum (gestrichelte Kurve) des CTIP-Farbstoffes in Methanollösung mit dem Maximum bei 1.94 eV und einer vibronischen Replik bei etwa 2.1 eV.

Zum Verständnis einer solchen Reflexionsbande ist es nützlich, durch eine KKA die Spektren der komplexen DK zu berechnen (Fig.3b). Von besonderer Bedeutung ist der Imaginärteil ϵ_2 , der direkt mit der elektronischen Zustandsdichte korreliert ist. Die hervorstechende Eigenschaft des ϵ_2 -Spektrums (ausgezogene Kurve) ist die starke, sehr scharfe Resonanz mit Werten über 300, die bei 1.73 eV an der niederenergetischen Kante der Reflexionsbande erfolgt. Die Resonanzenergie des Farbstoffkations im Kristall ist damit um etwa 0.2 eV gegenüber dem Wert der Einzelmoleküle in Lösung zu niedriger Energie verschoben. Eine solche Verschiebung wird in der Regel bei Molekulkristallen beobachtet und kann in unserem Fall eine Folge der Polarisierung des π -Elektronensystems oder der Verbiegung der Molekülachse im Kristall sein.

Neben dem Hauptpeak im ϵ_2 -Spektrum treten weitere kleinere Strukturen auf, deren Intensität mit wachsender Energie abnimmt. Diese Nebenmaxima erfolgen äquidistant. Sie werden als vibronische Satelliten des elektronischen Übergangs gedeutet, der stark mit einer Molekülschwingung von 194 meV koppelt. Man kann Satelliten noch klar erkennen, die 3 emittierten Schwingungsquanten entsprechen. Sie erzeugen die Feinstruktur der Reflexionsbande. Die Energie dieser Molekülschwingung ist etwa 30 meV größer als die im Lösungsspektrum auftretende. Das IR-Spektrum eines CTIP-Preßlings zeigt ebenfalls eine Resonanz bei dieser Energie, die sich jedoch nur schwer einer bestimmten Schwingung des Moleküls zuordnen läßt [19].

Das ϵ_1 -Spektrum (gestrichelte Kurve) zeigt den für eine starke Resonanz zu erwartenden Verlauf mit einem polartigen Verhalten an der Resonanzstelle und mit negativem Vorzeichen bis zur Plasmafrequenz ($\epsilon_1 = 0$), die hier bei 2.9 eV liegt. Bei dieser Energie erfolgt auch der steile Abfall des Reflexionsvermögens auf der hochenergetischen Seite. Die starke Resonanz erzeugt einen relativ hohen Wert der statischen DK, $\epsilon_1(0) = 7.7$. Im ϵ_1 -Spektrum findet

man ebenfalls Strukturen, die durch die vibronischen Satelliten hervorgerufen werden.

Bei den Versuchen solch eine Reflexionsbande durch klassische Dispersionsformeln zu fitten [1-3,5], stellte die Feinstruktur der Bande eine große Schwierigkeit dar. Der richtige Weg, diese Feinstruktur zu verstehen, besteht nicht in dem Einführen zusätzlicher fragwürdiger Parameter, sondern darin, von den optischen Konstanten n und k auszugehen. Dazu wurden der Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient k berechnet, die mit der DK verknüpft sind durch

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2)$$

Die Reflexion ist bei senkrechtem Einfall durch die Fresnelformel gegeben:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3)$$

Damit hängt R sowohl vom Verlauf von n , als auch vom Verlauf von k ab. Nach Gleichung (3) ergeben sich hohe Werte für R , wenn $n \gg 1$, $k \gg n$ oder $n \approx 0$ gilt. Der erste Fall ($n \gg 1$) tritt am roten Ende des Spektrums auf, wo n (ausgezogene Kurve) wegen der Schärfe der Resonanz auf einen Wert von 14 anwächst (Fig.4). Der zweite Fall ($k \gg n$, $\epsilon_1 < 0$) liegt im Bereich zwischen 1.7-2.8 eV vor, wo n zuletzt auf Werte unter 0.2 abfällt. In diesem Energiebereich ist k (gestrichelte Kurve) noch relativ groß und bewirkt Reflexionswerte um 80%. Der Brechungsindex n fällt insgesamt im Bereich der Bande, wodurch R etwas ansteigt. Da die Strukturen im Reflexionsspektrum von beiden optischen Konstanten $n(\omega)$ und $k(\omega)$ bestimmt werden, erfolgen die vibronischen Satelliten in $R(\omega)$ nicht äquidistant. Schließlich, nahe der hochenergetischen Kante, ist der Wert des Brechungsindex nahe Null. Sobald ϵ_1 bei der Plasmafrequenz sein Vorzeichen wechselt, wächst n an und steigt zwischen 2.9 eV und 3.2 eV auf 1 an. Da bei dieser Energie k sehr klein ist, bedeutet $n \rightarrow 1$, $R \rightarrow 0$. Das Anwachsen des Brechungsindex von nahe 0 auf 1 bewirkt also die hochenergetische Kante des R-Spektrums. Ein ganz ähnliches Phänomen kennt man aus

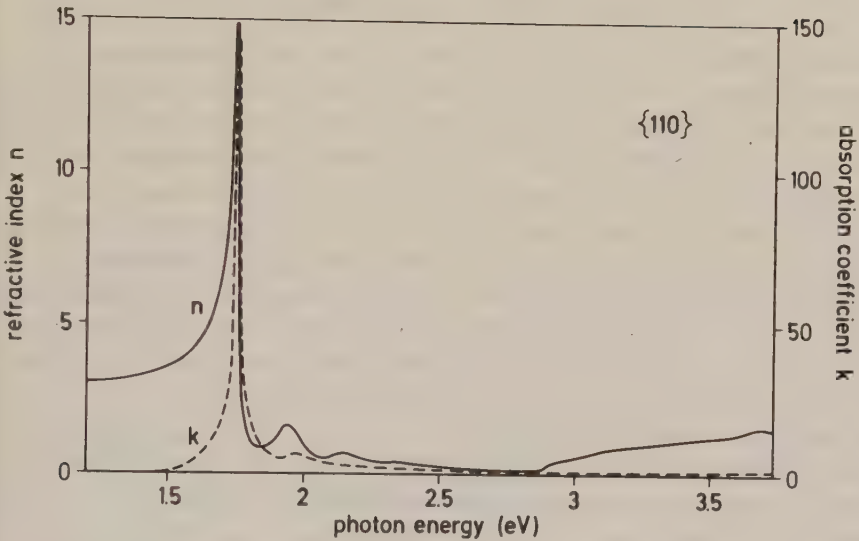


Fig.4 : Brechungsindex n (ausgezogene Kurve) und Absorptionskoeffizient k (gestrichelte Kurve) der Reflexionsbande in Fig.3.

der Metalloptik, wo dieser Effekt zum Auftreten der Plasmakante führt.

Die Ergebnisse von Fig.3 und 4 machen deutlich, daß die breite Reflexionsbande durch einen einzelnen scharfen Übergang hervorgerufen wird, dessen Satelliten die Feinstruktur der Bande bewirken. Die in der Literatur bei ähnlichen Reflexionsspektren häufig verwendete Bezeichnung "metallische Reflexion" [1-3,5] ist also irreführend. Der steile Anstieg auf der niederenergetischen Seite ist eine Folge der Schärfe der Resonanz, während der schnelle Abfall bei hoher Frequenz durch das übliche Verhalten von n und k hinter einer Resonanz verursacht wird. Der Verlauf der hier gezeigten optischen Konstanten ist typisch für ein Polariton. Die Longitudinal-Transversal-Aufspaltung (L-T) ist in diesem Fall ungewöhnlich groß und beträgt nahezu 1.2 eV. Für eine solch große Aufspaltung ist eine starke Kopplung zwischen der Lichtwelle und der exzitonischen Anregung notwendig. Der große Peak in ϵ_2 mit

Werten über 300 zeigt, daß die Resonanz des π -Elektronensystems dieser Klasse von Farbstoffmolekülen diese Bedingung erfüllt.

Ein interessanter Punkt ist die Schärfe dieser starken Resonanz. Die Halbwertsbreite beträgt 15 meV und ist damit erheblich kleiner als die Breite des Absorptionspeaks der Lösung, mit 150 meV (Fig.3). Einen ähnlich großen Wert findet man auch im Absorptionsspektrum eines dünnen Films (Größenordnung 1000 Å), der bei langsamem Verdampfen des Methanols aus einer CTIP-Lösung auf ein Saphirsubstrat abgeschieden wurde. Das Ergebnis beweist, daß dieses bemerkenswerte, bislang ungeklärte Schärfer-Werden der Resonanz ein Effekt des Einkristalls ist und nicht beim Übergang von der Lösung zum Festkörper auftritt. Es entsteht also nicht durch das Einfrieren der freien Beweglichkeit der Moleküle, die in einer Lösung besteht. Die Resonanzenergie beträgt für diesen Film 1.92 eV, liegt also noch sehr nahe bei dem Wert des Einzelmoleküls (1.94 eV), wie man es für einen amorphen Film erwarten würde. (Im Polarisations-Mikroskop wurde bei diesem Film kein Hinweis auf eine kristalline Struktur gefunden.)

Eine wichtige Frage ist nun, wie groß die Oszillatorstärke f ist, die zu einer so beträchtlichen L-T-Aufspaltung führt. Zur Berechnung von f gibt es verschiedene Wege. Am einfachsten ist es, von der Beziehung für die Plasmafrequenz ω_p auszugehen, die definiert ist als Frequenz, bei der $\epsilon_1 = 0$ wird:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2 f}{m} \quad \text{mit } f = 2m\omega_0 |y|^2 / \hbar. \quad (4)$$

In unserem Fall ist N die Dichte der Moleküle im Kristall, y das Übergangsmoment und m die Elektronenmasse. Mit dieser Formel erhält man als Wert für die Oszillatorstärke $f = 4.5$. Eine bessere Näherung liefert die Summenregel, die für ϵ_2 Gültigkeit hat [20]:

$$n_{\text{eff}}(\omega) = \frac{m}{2\pi^2 e^2 N} \int_0^\omega \epsilon_2(\omega') \omega' d\omega' \quad (5)$$

Wenn sich n_{eff} als Funktion der Energie sättigt, ist dieser Sättigungswert identisch mit der Oszillatorstärke des zugrundeliegenden Übergangs. Das Ergebnis einer solchen Integration zeigt Fig.5. Den Hauptbeitrag zum Sättigungswert liefert die starke Resonanz. Daran anschließend erkennt man einige Stufen, die den

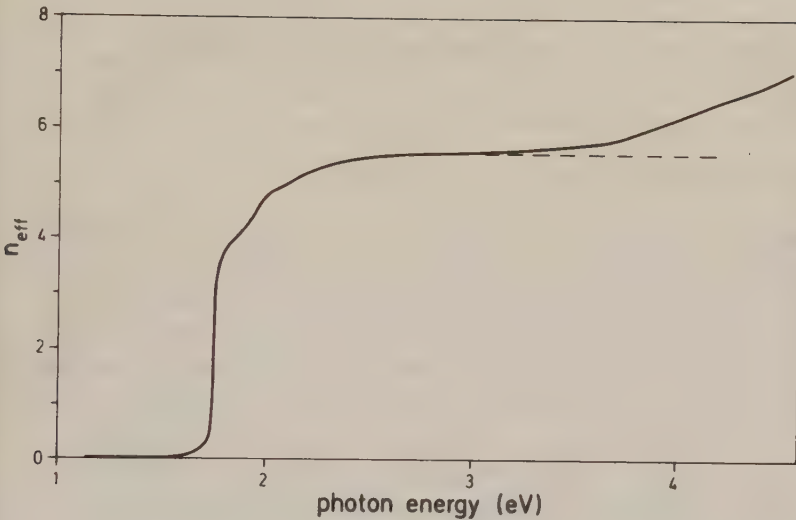


Fig.5 : n_{eff} als Funktion der Energie (Gleichung 5)

vibronischen Satelliten entsprechen. n_{eff} erreicht oberhalb 2.8 eV einen Sättigungswert von $f \approx 5.5$. Dieser bemerkenswert große Wert der Oszillatorstärke ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Wert, der sich aus dem Absorptionsspektrum der CTIP-Einzelmoleküle in Methanollösung ergibt. Durch Integration über das oben gezeigte Absorptionsspektrum (Fig.3a) findet man $f = 1.89$. Dabei wurde der Brechungsindex des Lösungsmittels Methanol mitberücksichtigt. Da dieser f -Wert dem ungeordneten Zustand der Moleküle in einer Lösung entspricht, hat man ihn mit dem Faktor 3 zu multiplizieren, um die Werte der Oszillatorstärken im Festkörper und im Einzelmolekül vergleichen zu können. Der Faktor 3 entsteht dabei durch die statistische Orientierung der Übergangsmomente in der Lösung bezüglich dem elektrischen Feld der Lichtwelle.

Zum Abschluß werden die wichtigsten Ergebnisse der optischen Spektren einer {110}-Fläche kurz in einer Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1

Fläche	λ Übergangsm./{110}	Resonanz- energie $\hbar\omega$	ω_p	L-T-Split	f	$\epsilon(0)$
{110}	9.4°	1.73 eV	2.9 eV	1.17 eV	5.5	7.7

3.2. Spektren anderer Flächen

Ein ganz anderes Reflexionsspektrum beobachtet man auf einer {100}-Fläche (Fig.6). Der wesentliche Unterschied zur {110}-Fläche besteht darin, daß die Moleküle hier nicht mehr nahezu parallel zur Kristallfläche orientiert sind wie in dem vorherigen Fall, sondern einen Winkel von 56° mit ihr bilden. Die Reflexion erreicht wiederum Werte von über 80%. Die Bande besitzt jedoch nur eine Breite von 0.4 eV und erstreckt sich von 2.5 eV - 2.9 eV, wodurch die {100}-Fläche ihre blaue Farbe erhält. Die hochenergetische Kante des R-Spektrums liegt praktisch bei derselben Energie wie bei {110}-Flächen, nämlich 2.9 eV. Bis 2.5 eV tritt kaum Struktur in der Reflexion auf.

Die KKA zeigt, daß der Reflexionsbande eine starke Resonanz bei 2.61 eV zugrunde liegt (Fig.6b). Vibronische Repliken dieses Peaks treten hier nicht auf. Mit ϵ_2 -Werten über 30 im Maximum und einer Halbwertsbreite von etwa 70 meV erreicht die Resonanz der {100}-Fläche jedoch bei weitem nicht die Stärke und Schärfe, wie die auf der {110}-Fläche gefundene. Diese Resonanz bei 1.73 eV ist hier völlig verschwunden. Lediglich im Bereich von 1.8 eV - 2.5 eV zeigt das ϵ_2 -Spektrum einige kleine Strukturen. In der Nähe von 2.6 eV wurde kein optischer Übergang im Absorptionsspektrum der Einzelmoleküle in Lösung gefunden. Deshalb muß diese Resonanz eine charakteristische Eigenschaft des Festkörpers sein. Jedoch bei dem Absorptionsspektrum des oben erwähnten dünnen Films aus CTIP zeigt sich in diesem Spektralbereich kein Hinweis auf einen Übergang. Auch die Möglichkeit, den Peak bei 2.61 eV einem Charge-Transfer-Übergang zuzuordnen, scheidet aus, wenn man die Polarisationsabhängigkeit berücksichtigt. Maximale Reflexion beobachten wir nämlich wiederum für die Polarisationsrichtung parallel zur Projektion der Molekülachse auf die Kristallfläche. Das Spektrum für senkrechte Polarisation zeigt wie auf der {110}-Fläche kaum Struktur, und die

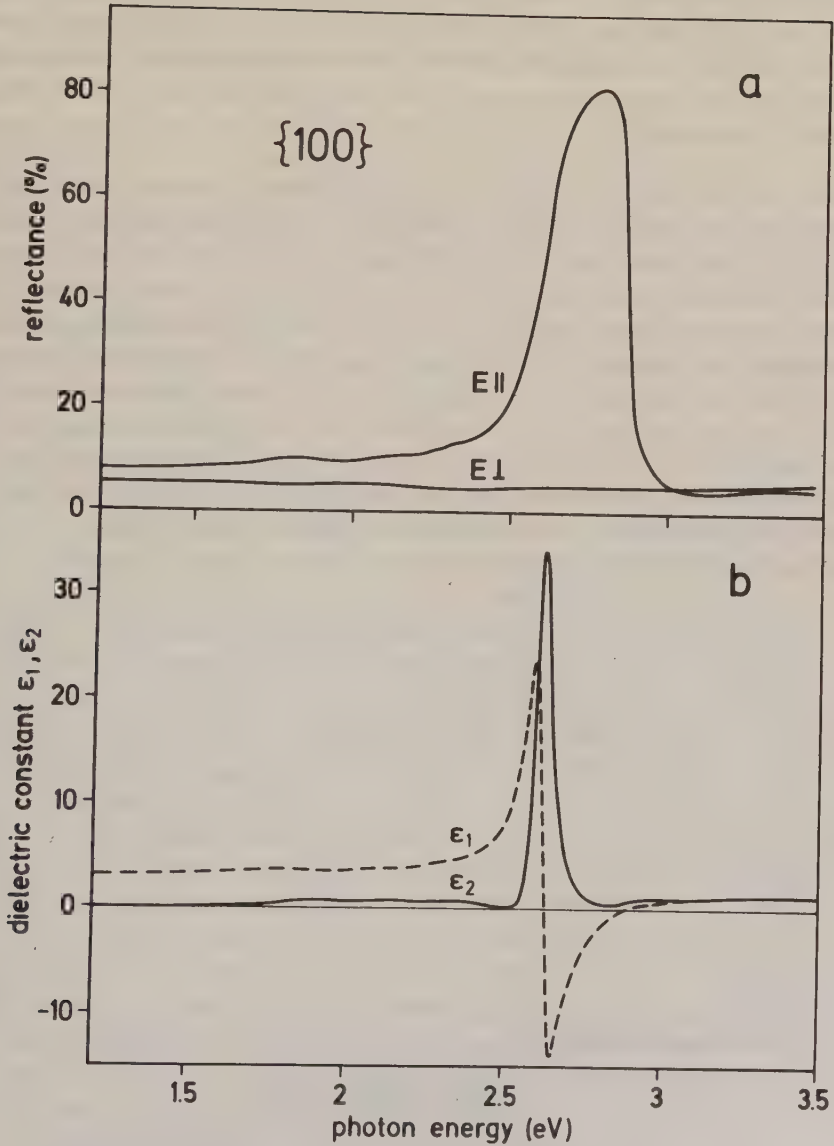


Fig.6 : (a) Reflexionsspektren einer $\{100\}$ -Fläche für Licht polarisiert $||$ und $\perp$ zur Projektion des Übergangsmoments.
(b) Spektren der DK ϵ_1 und ϵ_2 für die $||$ -Polarisationsrichtung

Reflexion liegt um nur 5%. Daraus schließen wir, daß die Resonanz bei 2.61 eV ebenfalls durch eine Anregung des π -Elektronensystems des Farbstoff-Kations hervorgerufen wird. Die beträchtliche Verschiebung der Resonanzenergie von 1.73 eV nach 2.61 eV wird dabei durch die geänderte Orientierung des Übergangsmoments zur Kristallfläche verursacht.

Wegen der kleineren Breite der Reflexionsbande erwartet man auch eine Verringerung der Oszillatorstärke f . Diese Erwartung bestätigt sich, wenn man die Summenregel (Gleichung (5)) auf dieses Spektrum anwendet (Fig.7). N_{eff} zeigt das ideale Verhalten an einer Resonanz: eine scharfe Stufe mit anschließend praktisch perfekter Sättigung. Die vorgelagerten kleinen Strukturen tragen natürlich auch zu n_{eff} bei. Deshalb liefert der Sättigungswert (2.4) hier nicht direkt die Oszillatorstärke, sondern muß um den Beitrag der vorgelagerten Struktur (0.4) verringert werden. Dadurch ergibt sich für die Oszillatorstärke der Resonanz auf der $\{100\}$ -Fläche der Wert $f = 2$, welcher um fast einen Faktor 3 kleiner ist als die Oszillatorstärke auf der $\{110\}$ -Fläche.

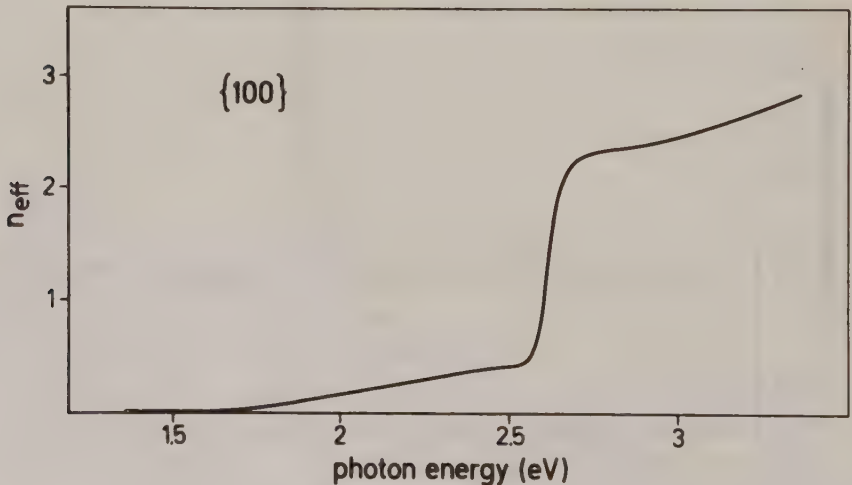


Fig.7 : n_{eff} ($\{100\}$ -Fläche) als Funktion der Energie.

Durch Messungen an weiteren Kristallflächen bestätigt sich die Hypothese, daß den Resonanzen verschiedener Kristallflächen ein und derselbe Übergang zugrunde liegt, dessen Lage von der Orientierung des Übergangsmoments zur Fläche abhängt. Das zeigen zunächst die Spektren einer {010}-Fläche, deren Winkel mit der Molekülachse 27.5° beträgt (Fig.8). Wiederum erhält man maximale Reflexionswerte über 80% für Licht parallel polarisiert zur Projektion der Molekülachse auf die Kristallfläche ($E||$). In der senkrechten Polarisierung beobachtet man eine ähnlich strukturlose Reflexion um 5% wie bei den vorigen Fällen ($E\perp$). Bemerkenswerterweise erfolgt die hochenergetische Kante ebenfalls wieder nahe 2.9 eV, während die niederenergetische Flanke (relativ weich) bei etwa 2 eV verläuft. Das ϵ_2 -Spektrum zeigt einen vorherrschenden Peak bei 2.02 eV, dem wir die Resonanz des π -Elektronensystems auf der {010}-Fläche zuordnen (Fig.8b).

Dem Hauptpeak dieses ϵ_2 -Spektrums ist ein weiterer kleiner Peak bei 1.86 eV vorgelagert, der von dem "Buckel" in der R-Flanke herührt. Die Intensität dieser Struktur variiert von Probe zu Probe und hängt offensichtlich stark von der Oberflächenqualität, in einigen Fällen auch von der thermischen Vorgeschichte ab. Diese Struktur tritt ebenfalls -wenn auch weniger deutlich- im Spektrum der {110}-Fläche (Fig.3a) auf, wo sie wahrscheinlich verantwortlich ist für die Einsattelung des ersten Reflexionspeaks. Auch auf der {100}-Fläche findet man nahe dieser Energie Struktur. Ihre Lage ist immer in der Nähe von 1.86 eV, und sie ist in derselben Richtung polarisiert wie die Hauptresonanz. Deshalb ordnen wir diese Struktur einer Oberflächenanregung zu. Solche Anregungszustände der Oberflächenschicht sollten hier durchaus eine Rolle spielen, da wegen der hohen Absorptionskonstanten in diesem Energiebereich ($10^5 \text{ cm}^{-1} \lesssim \alpha \lesssim 10^6 \text{ cm}^{-1}$) die Eindringtiefe des Lichts sehr gering ist. Man erwartet, daß diese Oberflächenanregung weniger durch das Kristallfeld beeinflusst wird als die Bulk-Moden. Demnach sollte diese Resonanzenergie im Bereich zwischen den 1.94 eV der Einzelmoleküle und den 1.73 eV der kleinsten gefundenen Resonanzenergie des Kristalls liegen. Deshalb ist der Wert von 1.86 eV in Übereinstimmung mit der gemachten Zuordnung.

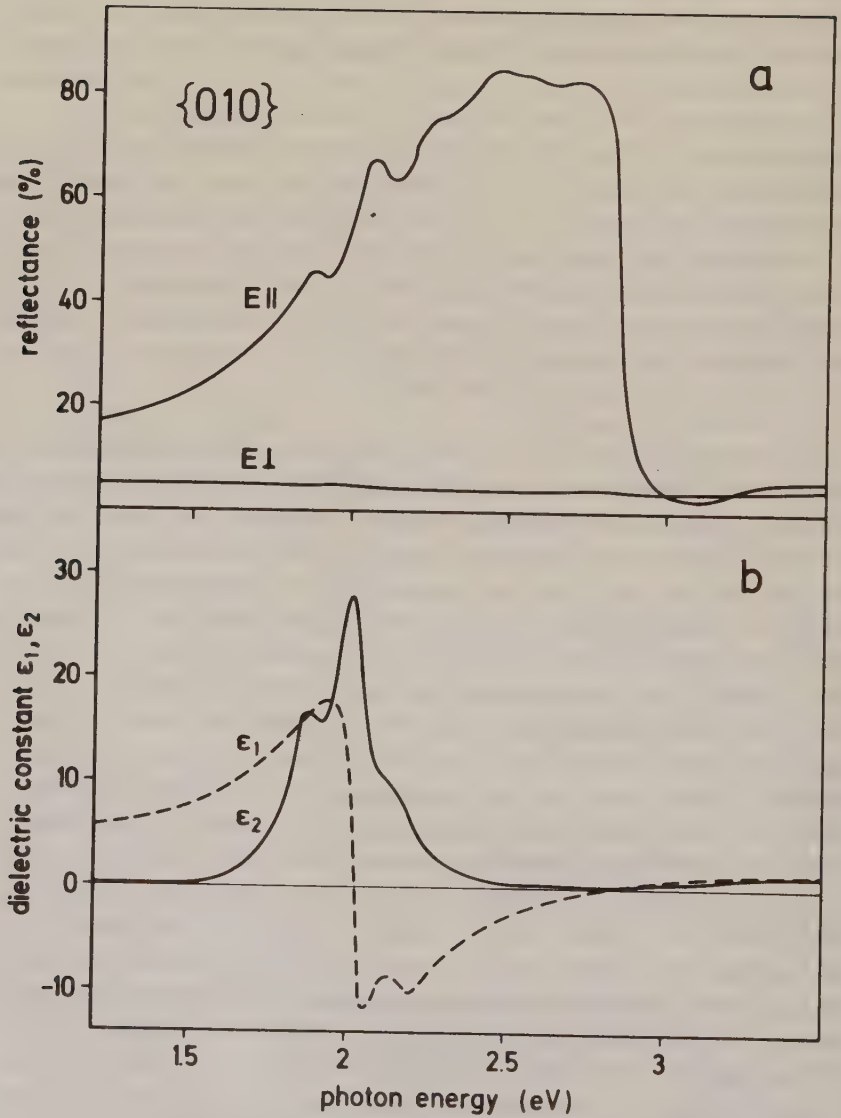


Fig.8 : (a) Reflexionsspektren einer $\{010\}$ -Fläche für Licht $||$ und $\perp$ polarisiert zur Projektion des Übergangsmoments
(b) Spektren der DK ϵ_1 und ϵ_2 für die $||$ -Polarisationsrichtung.

Fig.9 zeigt die Spektren einer $\{10\bar{1}\}$ -Fläche. Der Winkel zwischen der Molekülachse und dieser Kristallfläche beträgt 40.3° . Im Gegensatz zu den anderen Flächen war die Oberflächenqualität der Probe hier ziemlich schlecht, woraus beträchtliche Streuverluste resultierten. Um vergleichbare Absolutwerte wie bei den anderen Flächen zu erzielen, mußte das Spektrum um den Faktor 3 angehoben werden. Maximale Reflexion erhält man wiederum in der entsprechenden Polarisationsrichtung, parallel zur Projektion der Molekülachse auf die $\{10\bar{1}\}$ -Fläche. Neben der Bande oberhalb 2 eV mit dem gleichen hochenergetischen Abfall wie bei den anderen Flächen tritt zusätzlich ein Peak bei 1.8 eV auf (Fig.9a), der bei $\{100\}$ - und $\{010\}$ -Flächen nicht vorhanden ist. Obwohl wir nicht vollständig ausschließen können, daß dieser Peak von einer Oberflächenanregung hervorgerufen wird, sind wir der Meinung, daß er von makroskopischen Inhomogenitäten der Oberfläche erzeugt wird. Wenn man den 1.8 eV-Peak bei der KKA einschließt, ergibt sich ein unvernünftiges ϵ_2 -Spektrum mit stark negativen Werten bei 2 eV, die nicht durch geeignete Wahl der Extrapolationen für die Reflexion bei niedriger oder hoher Energie ausbalanciert werden können.

Im Mikroskop kann man bei dieser Fläche Linien und Kanten von silberner und blauer Farbe erkennen. Offensichtlich sind also an der grünen $\{10\bar{1}\}$ -Fläche Anteile der silbernen $\{110\}$ - und blauen $\{100\}$ -Fläche vorhanden, die vom Wachstum her begünstigt sind (vgl. Kap. 2.1.). Von diesen Stufen reflektiertes Licht hat einen beträchtlichen Anteil an dem gestreuten Licht und bewirkt höchst wahrscheinlich den Peak bei 1.8 eV. Außerdem stellten wir fest, daß dieser Peak mit wachsender Oberflächenrauigkeit zunimmt (siehe Kap. 4.4.).

Da wir davon überzeugt sind, daß es sich bei diesem Peak nicht um eine intrinsische Eigenschaft der $\{10\bar{1}\}$ -Fläche handelt, schlossen wir ihn bei der KKA aus dem Spektrum aus und verwendeten den durch die gepunktete Linie angegebenen Verlauf (Fig.9b). Die Resonanz des π -Elektronensystems auf einer $\{10\bar{1}\}$ -Fläche findet man dann bei 2.3 eV. Die Plasmafrequenz ist wiederum nahe 2.9 eV.- Es sollte noch angemerkt werden, daß sich diese Energiewerte nur leicht verschieben, wenn man den Peak bei 1.8 eV in die Analyse einschließt.

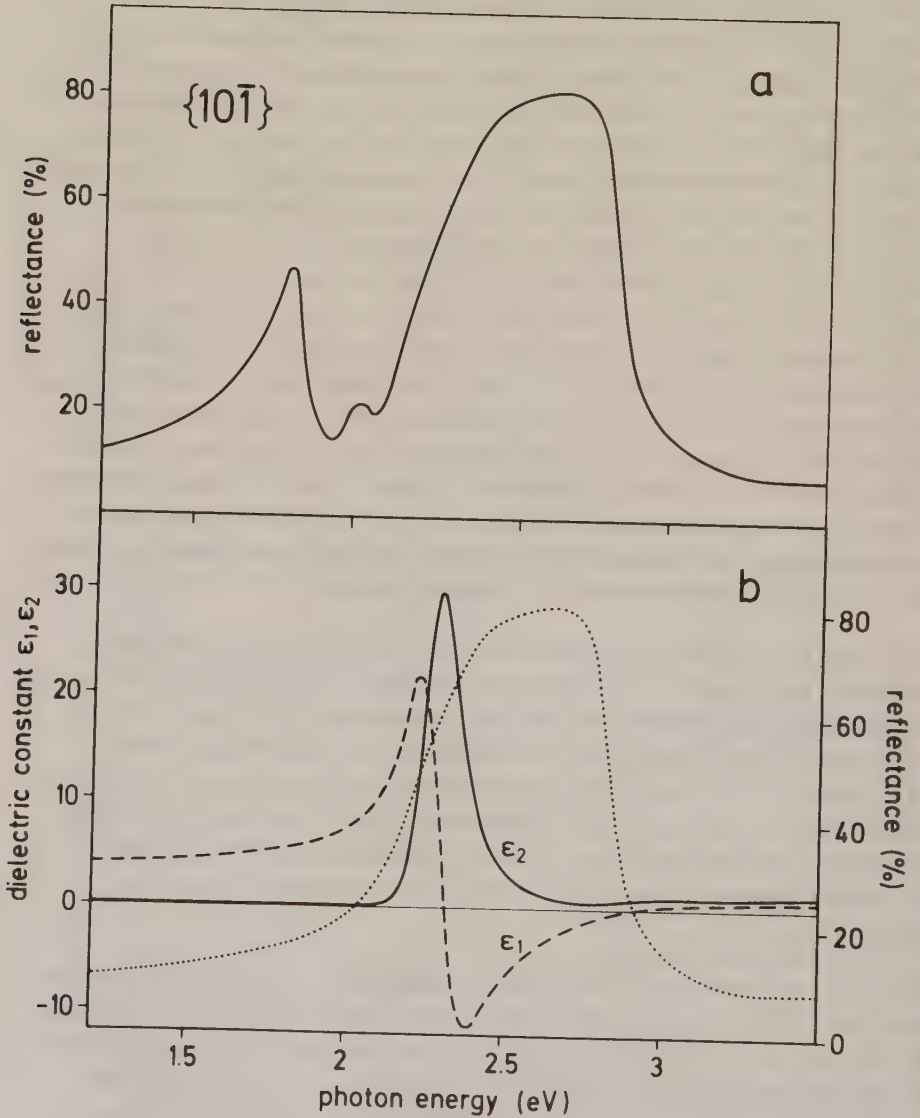


Fig.9 : (a) Reflexionsspektrum einer $\{10\bar{1}\}$ -Fläche für Licht $\parallel$ polarisiert zur Projektion des Übergangsmoments
(b) Spektren der DK ϵ_1 und ϵ_2 gewonnen durch Kramers-Kronig-Analyse der gepunkteten Reflexionskurve (Einzelheiten siehe Text).

4. Diskussion der Spektren

Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels kann man wie folgt zusammenfassen: Auf allen Flächen findet man maximale Reflexion für Licht polarisiert parallel zur Projektion der Molekülachse (des Übergangsmomentes) auf die Kristallfläche. Deshalb muß es sich in allen Fällen um denselben Übergang handeln, eine Anregung des π -Elektronensystems der Farbstoff-Kationen. Die Resonanzenergie $\hbar\Omega$, definiert als die Lage des Hauptpeaks im ϵ_2 -Spektrum, hängt von dem Winkel α zwischen Molekülachse und dem Wellenvektor $\vec{k}$ der einfallenden Lichtwelle ab. Die Oszillatorstärke dieses Übergangs nimmt mit fallendem Winkel α ab. In Tabelle 2 sind diese experimentellen Werte zusammengestellt, wobei die Energie $\hbar L_\pi$ miteingeschlossen wurde, bei der die hochenergetische Kante der Bande liegt und $\epsilon_1 = 0$ gilt. Diese longitudinale Energie ist praktisch konstant und beträgt 2.9 eV.

Tabelle 2

Kristallfläche	{110}	{100}	{010}	{10T}
$\alpha/^\circ$	80.6	34	62.5	49.7
$\hbar\Omega/\text{eV}$	1.73	2.61	2.02	2.30
$\hbar L_\pi/\text{eV}$	2.9	2.9	2.84	2.91
f	5.5	2.0	5.0	-

Diese Abhängigkeit der Resonanzenergie von der Richtung des Wellenvektors bezeichnet man als Richtungsdispersion ("directional dispersion") [7,10]. Sie kann in jedem beliebigen anisotropen Kristall auftreten und ist nicht etwa eine Eigenschaft, die nur CTIP-Kristalle zeigen. Neben den für diesen Effekt bekannten Substanzen wie CdS und ZnO sei hier der Molekulkristall TCNQ⁰ genannt, der ein klares Beispiel für diese Richtungsabhängigkeit darstellt. Die Deutung der optischen Spektren erfolgte dort [5] ohne Berücksichtigung der Richtungsdispersion und führte zu einem unbefriedigenden Verständnis der Ergebnisse. Im folgenden wird eine quantitative Erklärung für die Richtungsdispersion gegeben.

Eine angemessene Erklärung dieses Sachverhaltes muß vor allem zwei Punkte berücksichtigen:

1. Die starke Kopplung der Photonen an die exzitonische Anregung.
2. Die hohe Anisotropie des Kristalls.

Die geeignete Beschreibung ist daher die Theorie anisotroper Polaritonen. Theoretische Arbeiten auf diesem Gebiet [7-10] zeigen, daß es für eine allgemeine Ausbreitungsrichtung des Lichtes im Festkörper zwei mögliche Polaritonen-Moden gibt. In uniaxialen Kristallen tritt ein ordentliches Polariton auf, das in der Basalebene polarisiert ist und eine rein transversale Mode des elektromagnetischen Feldes darstellt. Zum anderen entsteht parallel zur optischen Achse polarisiert eine Mode mit gemischt transversaler und longitudinaler Polarisierung ("mixed mode"), das außerordentliche Polariton.

Polaritonen sind Eigenzustände des gekoppelten Systems Kristall und Strahlungsfeld und können als Normal-Moden des elektromagnetischen Feldes im Festkörper betrachtet werden. Um die Dispersionskurven der Polaritonen zu erhalten, kann man daher Kontinuums-theorie anwenden, indem man Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen aufsucht und dann den Tensor der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega)$ einsetzt, dessen Komponenten Resonanzverhalten aufweisen. Im Fall uniaxialer Kristalle ist es nicht schwierig, nach diesem Verfahren die Dispersionskurven des Polaritons für eine beliebige Ausbreitungsrichtung im Kristall zu berechnen. Das folgende Kapitel soll dazu dienen, die wichtigsten Ergebnisse dieser Theorie von TOSATTI und HARBEKE der Polaritonen in uniaxialen Kristallen darzustellen [9].

4.1. Polaritonen in uniaxialen Kristallen

Den Ausgangspunkt dieser Theorie bilden die Maxwell-Gleichungen. Aus ihnen kann man ein homogenes Gleichungssystem für die Normalmoden E_j in einem Kristall ableiten [21]

$$F_{ij}E_j = 0 \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (1)$$

mit dem Operator

$$F_{ij}(\vec{k}, \omega) := k^2 \delta_{ij} - k_i k_j - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega). \quad (2)$$

(k_i : Komponenten des Wellenvektors, ϵ_{ij} : dielektr. Tensor)

Nichttriviale Lösungen erhält man unter der Bedingung

$$\det F_{ij}(\vec{k}, \omega) = 0. \quad (3)$$

Gleichung (3) läßt sich auf die bekannte Fresnelsche Gleichung der Wellennormalen umformen.

Im Hauptachsensystem (x_1, x_2, x_3) hat der ϵ -Tensor eines uniaxialen Kristalls die Gestalt

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{||} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Die optische Achse verläuft dabei in 3-Richtung.

Da wir eine gemischt longitudinal-transversale Anregung beschreiben wollen, ist ein Koordinatensystem, dessen eine Achse mit der Ausbreitungsrichtung L identisch ist, am besten geeignet. Die L -Richtung bildet mit der x_3 -Achse des alten Koordinatensystems einen Winkel α . In der Ebene senkrecht zu L ist die Schnittgerade mit der x_1 - x_2 -Ebene (Basalebene) ausgezeichnet. Sie bildet die zweite Achse im neuen KS und wird mit T_1 bezeichnet. Als dritte Richtung wählen wir eine Richtung senkrecht zu T_1 und L , die T_2 -Richtung. Wir gehen also von dem kartesischen KS (x_1, x_2, x_3) in ein neues, ebenfalls kartesisches (T_1, T_2, L)-System über, das gegenüber dem alten KS und dem Winkel α gedreht wurde. Diese Wahl des KS bietet sich aufgrund der Kenntnisse über die Optik einachsiger Kristalle an (Doppelbrechung). Führt man die zu dieser Transformation gehörende Multiplikation des DK-Tensors mit der entsprechenden Drehmatrix durch [22], so nimmt $\epsilon_{ij}(\vec{k}, \omega)$ im (T_1, T_2, L)-System die folgende Form an:

$$\epsilon_{ij}^{(T_1 T_2 L)} = \begin{pmatrix} \epsilon_{T_1} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{T_2} & \epsilon_{T_2, L} \\ 0 & \epsilon_{L, T_2} & \epsilon_L \end{pmatrix}. \quad (5)$$

Dabei verwenden wir die Abkürzungen:

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{T_1} &= \epsilon_{\perp} \\
 \epsilon_{T_2} &= \epsilon_{\perp} \cos^2 \alpha + \epsilon_{||} \sin^2 \alpha \\
 \epsilon_L &= \epsilon_{\perp} \sin^2 \alpha + \epsilon_{||} \cos^2 \alpha \\
 \epsilon_{T_2 L} &= \epsilon_{L T_2} = (\epsilon_{\perp} - \epsilon_{||}) \sin \alpha \cos \alpha.
 \end{aligned} \tag{6}$$

In diesen Gleichungen tritt als neue Größe der Winkel α zwischen dem Wellenvektor $\vec{k}$ des Lichtes (L-Achse) und der optischen Achse (x_3 -Richtung) auf. Mit (5) lautet die Fresnelgleichung (3) nun explizit

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 [k^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{\perp}] [k^2 \epsilon_L - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{\perp} \epsilon_{||}] = 0. \tag{7}$$

Gleichung (7) hat die drei Lösungen

$$\omega = 0, \text{ statische Lösung} \tag{7.1}$$

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \epsilon_{\perp}, \text{ ordentliche Mode} \tag{7.2}$$

$$k^2 \epsilon_L = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \epsilon_{\perp} \epsilon_{||}, \text{ außerordentliche Mode.} \tag{7.3}$$

Die ordentliche Mode ist rein transversal und $|| T_1$ polarisiert: Sie enthält nur das $\epsilon_{\perp}$ der Basalebene und ist völlig isotrop. Die außerordentliche Mode hingegen enthält die beiden Komponenten $\epsilon_{\perp} \epsilon_{||}$ und ϵ_L (Mischung aus $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{||}$). Sie stellt eine gemischt longitudinal-transversale Mode dar, die senkrecht zu T_1 polarisiert ist. Da ϵ_L vom Winkel α abhängt, ist bei der gemischten Mode ω eine Funktion von α . Diese beiden Moden werden bei doppelbrechenden Substanzen als ordentlicher und außerordentlicher Strahl bezeichnet.

Um aus diesen Normalmoden Polaritonenmoden zu gewinnen, hat man einen Modelltensor einzusetzen, der das Resonanzverhalten beschreibt. Wir nehmen vereinfachend an, daß es für jede Achsenrichtung nur eine Resonanz gibt und keine Abhängigkeit von $|\vec{k}|$ vorliegt (spatial dispersion). Außerdem vernachlässigen wir Dämpfung, d.h. die Imaginärteile in ϵ_{ij} fallen weg. Damit lauten die beiden Elemente des uniaxialen Tensors

$$\begin{aligned}\epsilon_{\perp}(\omega) &= \epsilon_{\perp}(\infty) \cdot \frac{L_{\perp}^2 - \omega^2}{T_{\perp}^2 - \omega^2} \\ \epsilon_{||}(\omega) &= \epsilon_{||}(\infty) \cdot \frac{L_{||}^2 - \omega^2}{T_{||}^2 - \omega^2}\end{aligned}\quad (8)$$

$L_{\perp,||}$ und $T_{\perp,||}$ bezeichnen dabei die longitudinalen bzw. transversalen Resonanzen in der Richtung senkrecht und parallel zur optischen Achse, $\epsilon_{\perp,||}(\infty)$ berücksichtigt weitere Übergänge. Wir beschränken uns im folgenden auf den Fall $T_{||} < L_{||} < T_{\perp} < L_{\perp}$, da ihm bei unseren Anwendungen die größere Bedeutung zukommt. Aus der Beziehung für den ordentlichen Strahl (7.2) erhält man mit (8) die Dispersionskurven des ordentlichen Polaritons

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \epsilon_{\perp}(\infty) \cdot \frac{L_{\perp}^2 - \omega^2}{T_{\perp}^2 - \omega^2} \quad (9)$$

In Fig.10a ist dieser Zusammenhang dargestellt. Das ordentliche Polariton ist wie bei kubischen Kristallen für jede beliebige Ausbreitungsrichtung eine rein transversale Welle (T). Der Verlauf seiner Zweige hängt nicht vom Winkel α ab.

Anders ist das im Fall des außerordentlichen Polaritons, für den man mit (7.3) und (8) erhält

$$k^2 \epsilon_L = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \epsilon_{\perp}(\infty) \epsilon_{||}(\infty) \frac{L_{\perp}^2 - \omega^2}{T_{\perp}^2 - \omega^2} \cdot \frac{L_{||}^2 - \omega^2}{T_{||}^2 - \omega^2} \quad (10)$$

Hier hängt die Dispersionskurve über ϵ_L von α ab, dem Winkel zwischen Polariton-Wellenvektor $\vec{k}$ und der optischen Achse. Die Bedingung, mit der man den unteren Ast eines Polaritons gewinnt $-k \rightarrow \infty$ und $\omega \rightarrow \infty$ führt hier auf die Möglichkeit $\epsilon_L \rightarrow 0$. Diese Bedingung $\epsilon_L = 0$ führt auf eine Gleichung vierten Grades in ω

$$\epsilon_{\perp}(\infty) \frac{L_{\perp}^2 - \omega^2}{T_{\perp}^2 - \omega^2} \sin^2 \alpha + \epsilon_{||}(\infty) \frac{L_{||}^2 - \omega^2}{T_{||}^2 - \omega^2} \cos^2 \alpha = 0 \quad (11)$$

Gleichung (11) hat zwei positive Lösungen $\omega_{\pm}$, die beide vom Winkel α abhängen. Für $k \rightarrow \infty$ gibt es also die beiden Möglichkeiten $\omega \rightarrow \omega_{+}$ und $\omega \rightarrow \omega_{-}$ (Fig.10b). Das bedeutet, daß das außerordentliche Polariton (im Gegensatz zum ordentlichen Polariton) bei endlichem ω einen zweiten Ast in der Dispersionskurve für $k \rightarrow \infty$ besitzt. Der Zweig, der hinter der Resonanz in die Lichtgerade einmündet, bleibt erhalten. Alle drei Zweige stellen gemischt longitudinal-

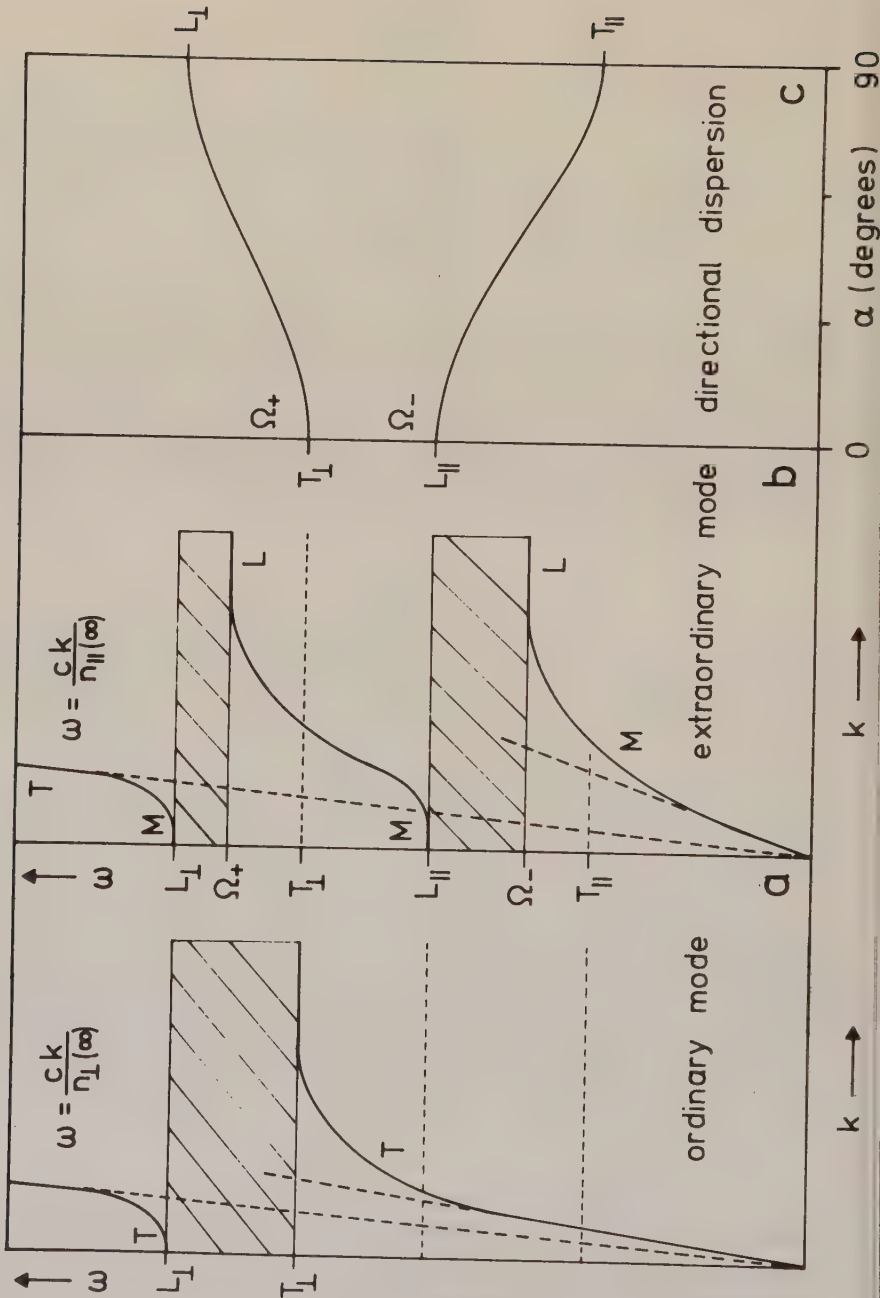


Fig.10 [9] : Schematischer Verlauf der Dispersionskurven des ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) Polaritons für die Frequenzfolge $T_{||} < L_{||} < T_{\perp} < L_{\perp}$. Die Buchstaben T,M,L an den Zweigen der Moden geben den Charakter des Anregungszustandes an, transversal (T), gemischt (M) und longitudinal (L). (c) Resonanzfrequenz $\Omega_{\pm}$ als Funktion des Winkels α zwischen Wellenvektor k und optischer Achse (Richtungsdispersion).

transversale Wellen dar (M). Für $k \rightarrow \infty$ werden die beiden unteren Zweige rein longitudinal, während der oberste Zweig wie beim ordentlichen Polariton zum Photon entartet, d.h. er wird rein transversal.

Es ergeben sich zwei Bereiche, in denen Totalreflexion auftritt (Schraffierung): einmal für $\Omega_- \leq \omega \leq L_{||}$, sowie für $\Omega_+ \leq \omega \leq L_{\perp}$. Fig. 10c zeigt schematisch den Verlauf der beiden Lösungen von Gleichung (11) als Funktion des Winkels α zwischen Wellenvektor $\vec{k}$ und optischer Achse, die Richtungsdispersion $\Omega_{\pm}(\alpha)$. An Gleichung (11) sieht man, daß in den beiden Grenzfällen $\alpha = 0^\circ$, 90° die Gleichung des außerordentlichen Polaritons (10) entkoppelt. Im Fall $\alpha = 90^\circ$ ergibt sich die Dispersionsbeziehung eines ordentlichen Polaritons (vgl. (9))

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{||}(\infty) \cdot \frac{L_{||}^2 - \omega^2}{T_{||}^2 - \omega^2} \quad (12)$$

Ω_- wird gleich $T_{||}$ und Ω_+ gleich $L_{\perp}$. Das heißt, der untere Bereich der Totalreflexion wird maximal, während der obere ganz verschwindet. Im Grenzfall $\alpha = 0^\circ$ wird aus dem außerordentlichen Polariton (10) das ordentliche Polariton der Basalebene (9). Ω_- nimmt den Wert $L_{||}$ an und Ω_+ den Wert $T_{\perp}$. In diesem Grenzfall verschwindet der untere Bereich der Totalreflexion und der obere wird maximal.

Bei einer Reflexionsmessung an einem Kristall, bei dem ein solches Resonanzverhalten auftritt, würde man im allgemeinen Fall also drei Reflexionsbanden finden: Eine durch das ordentliche Polariton für $T_{\perp} \leq \omega \leq L_{\perp}$, deren Breite unabhängig von α ist und die senkrecht zur optischen Achse polarisiert ist. Die beiden anderen Reflexionsbanden werden vom außerordentlichen Polariton verursacht; sie sind parallel zur optischen Achse polarisiert, und ihre Breite wird durch die Winkelabhängigen Frequenzen $\Omega_{\pm}(\alpha)$ bestimmt.

4.2. Richtungsdispersion des außerordentlichen Polaritons in CTIP-Kristallen

CTIP-Kristalle sind sicherlich biaxial, da ihre Kristallstruktur triklin ist. Die Moleküle sind jedoch parallel zueinander ausgerichtet, und der einzige optische Übergang, der im sichtbaren

Spektralbereich von Bedeutung ist, hat sein Übergangsmoment in Richtung der Molekülachse (N-N-Richtung, Fig.1,2). Die starke optische Anisotropie entsteht vorwiegend durch diese erste Anregung des π -Elektronensystems, so daß der Molekülachse die Rolle einer optischen Achse zukommt. Deshalb können wir die Ergebnisse der uniaxialen Theorie des vorigen Abschnitts verwenden, um die optischen Spektren im sichtbaren Bereich zu erklären.

Um die Lage der Resonanzenergie auf den verschiedenen Flächen berechnen zu können, muß man den dielektrischen Tensor kennen, der in seiner diagonalisierten Form aus den beiden Komponenten $\epsilon_{\perp}$ und $\epsilon_{||}$ besteht ($||$ -Richtung = Richtung der Molekülachse). $\epsilon_{\perp}$ wird direkt aus dem Reflexionsvermögen für senkrechte Polarisation berechnet. In dieser Polarisationsrichtung ist die Reflexion allgemein zwischen 5% und 6% unabhängig von der Photonenenergie bis zu einer Energie von etwa 3.5 eV (Fig.3,6,8). In diesem Energiebereich findet man deshalb

$$\epsilon_{\perp} = 2.6 \quad (1)$$

$\epsilon_{||}$ wird durch eine starke Resonanz beherrscht und kann durch eine Dispersionsformel vom Lorentztyp unter Vernachlässigung von Dämpfung approximiert werden.

$$\epsilon_{||} = \epsilon_{||}(\infty) \frac{L_{\pi}^2 - \omega^2}{T_{\pi}^2 - \omega^2} \quad (2)$$

$$\epsilon_{||}(\infty) = 2.65$$

Hierbei bedeuten L_{π} und T_{π} die longitudinale und transversale Resonanzfrequenz des Übergangs. Den Sättigungswert für $\epsilon_{||}$ hinter der Resonanz, $\epsilon_{||}(\infty)$, kann man nicht direkt dem ϵ_1 -Spektrum entnehmen, da dieser erst weit oberhalb 3.5 eV erreicht wird. Nach Gleichung (2) geschieht das nämlich erst, wenn $\omega \gg L_{\pi}$. In diesem Bereich setzen aber weitere Übergänge ein, die den Verlauf von ϵ_1 beeinflussen. $\epsilon_{||}(\infty)$ wurde deshalb aus der Lyddane-Sachs-Teller-Relation berechnet:

$$\frac{\epsilon_{||}(0)}{\epsilon_{||}(\infty)} = \frac{L_{\pi}^2}{T_{\pi}^2} \quad (3)$$

Für die statische DK verwendeten wir den Wert von Tab.1. Man sieht, daß der ϵ -Tensor (1), (2), den wir aus den optischen Spektren ableiten, mit der Annahme uniaxialer Symmetrie in gutem Einklang steht. Für den sichtbaren Bereich kann der Kristall demnach, abgesehen von der starken Resonanz, als optisch nahezu isotrop angesehen werden.

Über diesen ϵ -Tensor (1), (2) erhalten wir mit Hilfe von Gleichung (7) des vorigen Abschnitts wiederum die Dispersionskurven des Polaritons, die sich für unseren Fall nur einer Resonanz in der $||$ -Richtung gegenüber dem vorigen Abschnitt vereinfachen (Fig.11). Die ordentliche Mode ist senkrecht zur Molekülachse polarisiert und koppelt deshalb nicht mit dem π -Elektronensystem des Farbstoffkations. Die Dispersionskurve des ordentlichen Polaritons ist daher einfach diejenige von Photonen in einem Medium mit dem Brechungsindex $n_{\perp}$ (Fig.11a). Anders ist es mit dem außerordentlichen Polariton, das für den Verlauf unserer unterschiedlichen Reflexionsbanden verantwortlich ist (Fig.11b). Es entspricht einer Polarisation des π -Elektronensystems. Durch die Kopplung der Photonen an die Resonanz entsteht ein Gap in der Dispersionskurve zwischen Ω und L_{π} . Der mittlere Zweig der Dispersionskurve (Fig.10b) entfällt in unserem Fall, da wir keine Resonanz in der Richtung senkrecht zur optischen Achse haben (vgl.(1)). Ω_{-} und Ω_{+} entarten zu einer Frequenz Ω .

Für eine beliebige Ausbreitungsrichtung repräsentieren die beiden außerordentlichen Polaritonenzweige eine gemischt longitudinal-transversale Mode des elektromagnetischen Feldes im Kristall, die bei Ω zu einer Mode mit rein longitudinalem elektrischen Feld und transversaler dielektrischer Verschiebung entartet. Wir erwarten eine Bande hohen Reflexionsvermögens in dem Gap zwischen Ω und L_{π} (Fig.11c). Der wichtige Punkt ist nun, daß Ω einfach durch die Geometrie bestimmt wird. In Abhängigkeit vom Winkel zwischen Polariton-Wellenvektor $\vec{k}$ und der Molekülachse findet man daher Reflexionsbanden verschiedener Breite mit derselben hochenergetischen Kante bei $\hbar L_{\pi}$.

Die Richtungsabhängigkeit der Resonanzenergie Ω kann nun quantitativ berechnet werden, indem man Gleichung (11) (Kap.4.1.) anwendet. Es ergibt sich:

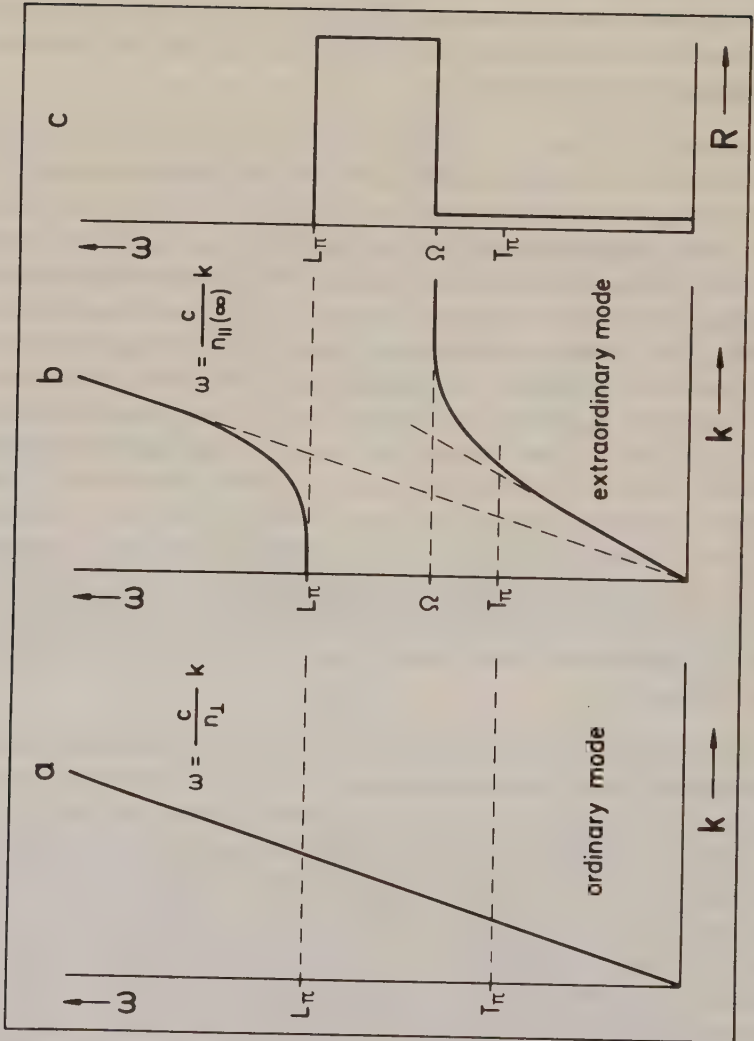


Fig.11 : Schematischer Verlauf der Dispersionskurven des ordentlichen (a) und außerordentlichen (b) Polaritons in CTIP-Kristallen.
(c) Resultierendes Reflexionsspektrum.

$$\Omega^2 = \frac{1}{\epsilon_{\perp} \sin^2 \alpha + \epsilon_{\parallel}(\infty) \cos^2 \alpha} \cdot (\epsilon_{\perp} T_{\pi}^2 \sin^2 \alpha + \epsilon_{\parallel}(\infty) L_{\pi}^2 \cos^2 \alpha) \quad (4)$$

In Fig.12 ist die Richtungsdispersion, d.h. Ω als Funktion von α aufgetragen. Als transversale Energie wurde der Wert $\hbar T_{\pi} = 1.7$ eV, für die longitudinale Resonanz $\hbar L_{\pi} = 2.9$ eV aus Tabelle 2 verwendet. An dieser Stelle ist es wichtig, sich klar zu machen, daß der Wert $\hbar T_{\pi} = 1.7$ eV der einzige freie Parameter dieser Darstellung ist. Die wesentliche Annahme unseres Modells beruht in der Annahme uniaxialer-Symmetrie. Man sieht, daß für $\alpha = 90^\circ$ ($\vec{k} \perp c$), Ω gleich T_{π} wird. In diesem Grenzfall ist das außerordentliche Polariton eine rein transversale Anregung. Für beliebige α ist es eine gemischte Welle mit transversaler und longitudinaler Polarisierung, deren Longitudinalkomponente mit abnehmendem α zunimmt. Diese zunehmende Longitudinalkomponente der

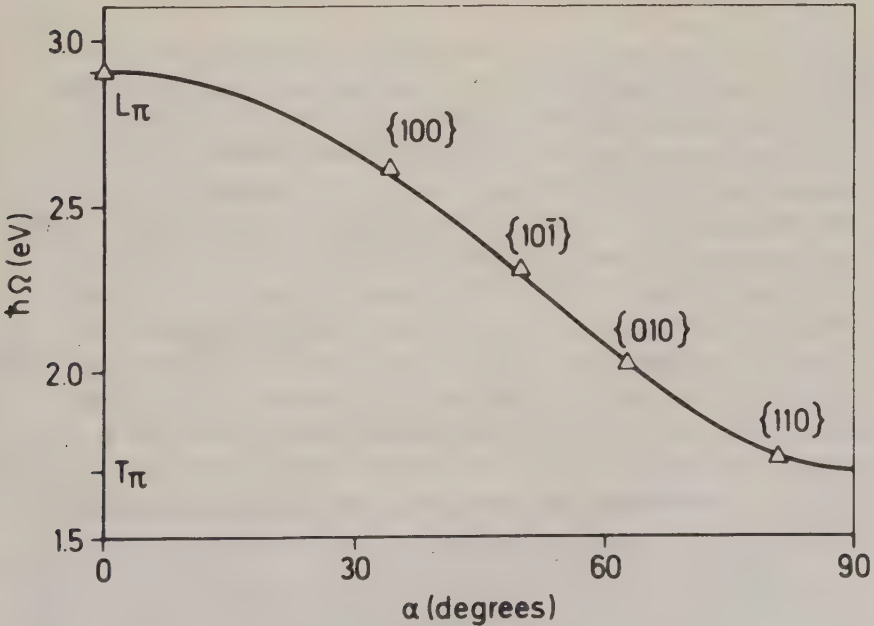


Fig.12 : Berechneter Verlauf der Richtungsdispersion $\hbar\Omega(\alpha)$ gemäß Gleichung (4) unter der Annahme von $\hbar T_{\pi} = 1.7$ eV. Die Punkte repräsentieren die experimentell ermittelten Werte der Resonanzenergie auf den verschiedenen Kristallflächen.

Polarisation (zunehmende Ladungskompression) liefert eine anschauliche Erklärung für die Zunahme der Resonanzenergie. Schließlich, wenn $\vec{k}$ parallel zur optischen Achse verläuft ($\alpha = 0^\circ$), wird $\Omega = L_\pi$, und die Anregung ist rein longitudinal. Sie ist also in einem optischen Experiment nicht mehr anregbar.

Die eingezeichneten Dreiecke repräsentieren die experimentell ermittelten Werte für Ω (Lage des Hauptpeaks in ϵ_2) und L_π gemäß Tabelle 2. Sie liegen sehr gut auf der berechneten Kurve. Diese Übereinstimmung liefert den schlüssigen Beweis, daß die Spektren verschiedener Kristallflächen von derselben Anregung verursacht werden, deren Resonanzenergie durch Richtungsdispersion der außerordentlichen Polariton-Mode verschoben wird. Entsprechend dem zunehmenden L-Charakter der Anregung nimmt mit abnehmendem α die Oszillatorstärke des Übergangs ab (Tabelle 2).

4.3. Anwendung auf Reflexionsspektren von TCNQ⁰-Kristallen

In Abschnitt 4.1. wurde bereits darauf hingewiesen, daß TCNQ⁰-Kristalle ein klares Beispiel für das Auftreten von Richtungsdispersion in einem Molekulkristall darstellen. Reflexionsspektren an TCNQ⁰-Kristallen wurden von PENELLY und ECKHARDT [5] für verschiedene Kristallflächen publiziert. Dort wurde versucht, die Reflexionskurven mit klassischen Dispersionsformeln, unter Berücksichtigung der Exziton-Phonon-WW oder der Theorie molekularer Polaritonen [23] zu fitten. Dabei konnte jedoch nur ein unbefriedigendes Verständnis der optischen Eigenschaften erzielt werden, insbesondere wurde die Ursache der verschiedenen Resonanzen der Kristallflächen nicht geklärt. Im Folgenden soll gezeigt werden, daß auch die unterschiedlichen Resonanzenergien in den Spektren von TCNQ⁰, wie sie von PENELLY und ECKHARDT gemessen wurden [5], durch Richtungsdispersion eines außerordentlichen Polaritons entstehen.

Das Tetracyanochinodimethan-Molekül (TCNQ) ist bekannt durch seine interessanten optischen und elektrischen Eigenschaften, die es als Anionen-Radikal TCNQ⁻ in Donor-Akzeptor-Salzen zeigt (z.B. TTF⁺TCNQ⁻). Der Kristall aus neutralen TCNQ⁰-Molekülen -ein typischer Molekulkristall- wurde bisher weit weniger untersucht. Fig.13 zeigt die Molekülstruktur und das Absorptionsspektrum von TCNQ⁰ in Chloroform [5]. TCNQ⁰ ist kein Farbstoff, besitzt aber

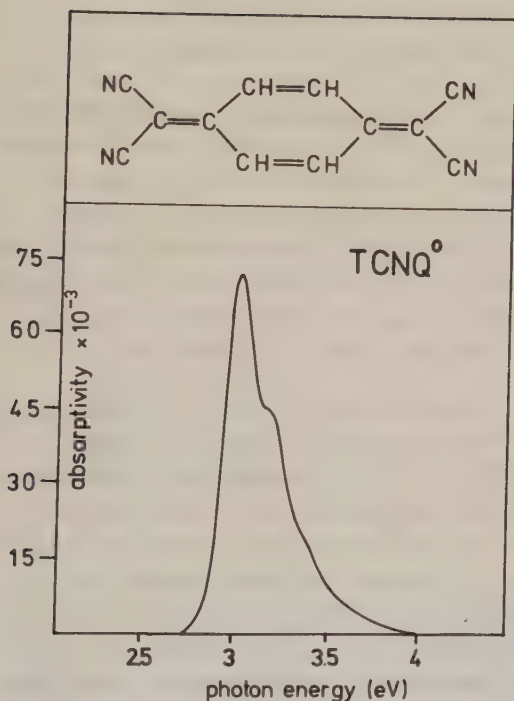


Fig.13 : Molekülstruktur (a) und Absorptionsspektrum (b) von Tetracyanochinodimethan (TCNQ⁰) in Chloroformlösung [5].

einen Übergang hoher Oszillatorstärke am Rande des sichtbaren Spektralbereichs. Dieser Übergang erfolgt entlang der Längsachse des Moleküls und erzeugt die Bande nahe 3.1 eV im Lösungsspektrum.

TCNQ⁰ kristallisiert in einem monoklinen Gitter der Raumgruppe C2/b mit vier zentral-symmetrischen Molekülen in der Einheitszelle [24]. Der wesentliche Unterschied zu CTIP besteht darin, daß die Längsachsen der vier Moleküle nicht mehr alle parallel zueinander orientiert sind. Sie werden vielmehr im Kristall

auf zwei verschiedene Arten so gestapelt, daß die Stapelnormalen untereinander einen Winkel von 48° bilden. Dadurch entstehen in der Einheitszelle zwei Übergangsmomente von den beiden kristallographisch nicht äquivalenten Molekülen, $\vec{m}_1$ und $\vec{m}_2$, die in unterschiedlicher Richtung verlaufen. Die Überlagerung dieser beiden Übergangsmomente liefert zwei resultierende Dipolmomente, $\vec{m}_1 + \vec{m}_2$ und $\vec{m}_1 - \vec{m}_2$ [25]. Die Lage der beiden übrigen Moleküle in der Einheitszelle ergibt sich durch eine Translation um $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ aus der Lage der beiden erst genannten Moleküle. Deshalb können durch weitere Kombination keine zusätzlichen Übergangsmomente gebildet werden. Diese beiden senkrecht aufeinander stehenden resultierenden Übergangsmomente lauten im monoklinen System:

$$\vec{m}_w := \vec{m}_1 + \vec{m}_2 = (0, 0.7442, 0)$$

$$\vec{m}_s := \vec{m}_1 - \vec{m}_2 = (2.1, 0, 1.944)$$

Daran erkennt man, daß m_s um fast einen Faktor 4 größer ist als m_w . Die zu $\vec{m}_s$ gehörende Oszillatorstärke ist damit um etwa einen Faktor 15 größer als die von $\vec{m}_w$. Wir erwarten also im Kristall eine Davidov-Aufspaltung des 3.1 eV-Übergangs in der Lösung, dessen eine Komponente allerdings sehr schwach ausfallen sollte. Daher wird man in der Richtung von $\vec{m}_s$ maximale und in der Richtung von $\vec{m}_w$ minimale Reflexion antreffen, wenn dieser Reflexion der erste Singlett-Übergang des TCNQ-Moleküls zugrunde liegt.

Trotz dieses wesentlichen strukturellen Unterschiedes besitzen die optischen Spektren der drei Kristallflächen von TCNQ⁰ eine frappierende Ähnlichkeit mit den an CTIP gefundenen Ergebnissen (Fig.14). Maximale Reflexion mit Werten um 75% erhält man für Licht parallel polarisiert zur Projektion von $\vec{m}_s$ auf die Kristallfläche, während die Richtung minimaler Reflexion durch die Projektion von $\vec{m}_w$ bestimmt wird (g-i). Das beweist, daß die Reflexionsbanden unterschiedlicher Breite dem ersten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Singlett-Übergang des TCNQ⁰-Moleküls zuzuordnen sind. Genau wie im Falle von CTIP erfolgt der hochenergetische Abfall der Banden bei derselben Energie, nämlich hier bei 4.23 eV. Die niederenergetische Kante der Spektren steigt von einem Wert nahe 2.8 eV über 3.1 eV zu 3.5 eV an, wenn man von {010}, {110} zu {001}-Flächen geht (a-c). Auch hier wird also die Breite der Bande durch eine Verschiebung der niederenergetischen Reflexionsflanke zu höherer Energie verringert, wenn der Winkel zwischen Übergangsmoment und Kristallfläche zunimmt (g-i).

Die Reflexionsspektren unter senkrechter Polarisation (parallel zur Projektion von $\vec{m}_w$) liegen im wesentlichen bei Werten zwischen 5% und 7% und zeigen nur geringe Struktur. Neben drei kleinen "bumps" bei 2.82 eV bzw. 2.78 eV und 3.52 eV auf einer {110}- bzw. {001}-Fläche treten zwei merkliche Peaks mit Reflexionswerten von 11% ({110}) und 12% ({001}) nahe der hochenergetischen Kante der Bande auf. Die Zahlenwerte dieser Strukturen wurden in Referenz [5] explizit angegeben. Insgesamt findet man in den Spektren minimalen Reflexionsvermögens bei TCNQ⁰ etwas mehr Struktur vor als bei CTIP.

Die Ähnlichkeit der optischen Spektren von TCNQ⁰ und CTIP setzt sich auch im Verhalten der DK fort, wie der Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 zeigt (Fig.14 d-f): Das ϵ_2 -Spektrum (ausgezogene Kurve) einer {010}-Fläche hat eine starke Resonanz bei 2.78 eV mit Werten von 90 und einer Halbwertsbreite von etwa 60 meV (d). Dieser Resonanz

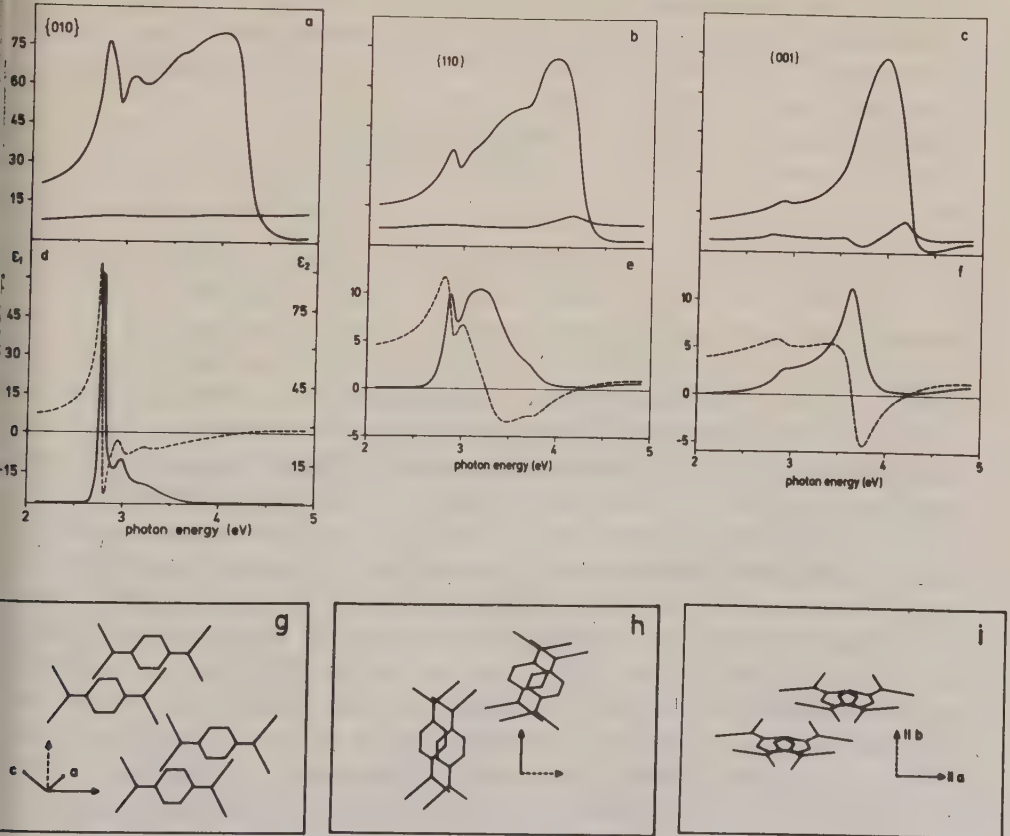


Fig.14 : (a-c) Reflexionsspektren von TCNQ⁰-Kristallen auf einer {010}-, {110}- und {001}-Fläche für Licht polarisiert parallel und senkrecht zur Projektion des Übergangsmoments m_s (T = 300 K). (d-f) Spektren der Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 (gestrichelte Kurve) und ϵ_2 (ausgezogene Kurve) für ||-Polarisation. (g-i) Projektion der vier Moleküle in der Einheitszelle auf die betreffende Kristallfläche. Der ausgezogene Pfeil weist in Richtung maximaler, der gestrichelte Pfeil in Richtung minimaler Reflexion. ((a-d), (g-i) aus Referenz [5])

wird der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Singlett-Übergang des TCNQ-Moleküls im Kristall zugeordnet. Auf der {010}-Fläche trifft ein Lichtstrahl exakt senkrecht auf das resultierende Übergangsmoment $\vec{m}_s$, so daß die stärkste und schärfste überhaupt mögliche Resonanz dieses Übergangs beobachtet wird. Daß diese Resonanz nicht die Stärke und Schärfe erreicht, wie wir sie bei CTIP angetroffen haben, liegt vorwiegend an der Temperaturverbreiterung des ϵ_2 -Peaks. Bei CTIP betrug der entsprechende Maximumwert bei Zimmertemperatur etwa 100. In $\epsilon_2(\omega)$ folgen dann zwei vibronische Satelliten im Abstand von 180 meV. Sie konnten durch Ramanexperimente einer chinoiden Kohlenstoff Stretching-Mode des TCNQ-Moleküls zugeordnet werden [5]. ϵ_1 (gestrichelte Kurve) liefert die volle L-T-Aufspaltung dieses Übergangs von nahezu 1.5 eV mit der Lage des longitudinalen Exzitons bei 4.23 eV.

Betrachtet man nun die $\epsilon_{1,2}$ -Spektren der {110}- und {001}-Fläche, so findet man, daß sich der Hauptpeak von ϵ_2 -die Lage der Resonanz- mit abnehmendem Winkel zwischen dem auftreffenden Lichtstrahl und $\vec{m}_s$ von 2.78 eV ({010}) über 3.20 eV ({110}) nach 3.64 eV ({001}) zu höherer Energie verschiebt (d-f). Weder auf der {110}- noch der {001}-Fläche tritt Struktur bei 2.78 eV auf, der Lage der transversalen Energie $\hbar T$. Auf beiden Flächen gibt es noch einen weiteren Peak bei 2.9 eV. Besonders ausgeprägt ist dieser auf der {110}-Fläche, wo seine ϵ_2 -Werte nur knapp unter denen der Hauptresonanz liegen. Seine Oszillatorstärke ist jedoch so gering, daß er nicht dem Singlett-Übergang des TCNQ-Moleküls zugeordnet werden kann. Obwohl wir in diesem Fall nicht über die Vielzahl von Spektren verfügen wie bei CTIP, sind wir der Meinung, daß es sich bei dieser Struktur um eine Oberflächenanregung handeln muß. Diese Zuordnung ist wahrscheinlich, da bei TCNQ⁰-Kristallen in diesem Energiebereich ebenfalls hohe Absorptionskonstanten auftreten, und die Eindringtiefe des Lichtes sehr gering ist. Die energetische Lage dieser Struktur mit ihrem Wert von 2.9 eV ist mit der Deutung als Oberflächenanregung im Einklang; sie liegt nämlich um etwa 0.2 eV gegenüber der Resonanz für die Einzelmoleküle in Lösung zu niedrigerer Energie verschoben.

Für die drei Kristallflächen eines TCNQ⁰-Kristalls erhalten wir also Ergebnisse, die analog zu unseren an CTIP gefundenen Ergebnissen sind: Maximale Reflexion wird auf allen Flächen beobachtet für Licht parallel polarisiert zur Projektion von $\vec{m}_s$ auf die Kristallfläche. In Abhängigkeit vom Winkel α zwischen dem starken resultierenden Übergangsmoment $\vec{m}_s$ und dem einfallenden Lichtstrahl erhält man verschiedene Lagen der Resonanzenergie Ω , der ein durch Richtungsdispersion verschobener $\pi \rightarrow \pi^*$ -Singlett-Übergang des TCNQ-Moleküls zugeordnet wird. Diese Abhängigkeit ist in Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3, TCNQ⁰

Kristallfläche	Winkel $\alpha/^\circ$	$\hbar\Omega/\text{eV}$	$\hbar L/\text{eV}$
{010}	90	$2.78 = \hbar\Omega$	4.24
{110}	60.5	3.20	4.23
{001}	43.3	3.64	4.23

Man sollte erwarten, daß eine analoge Richtungsdispersion auch in der Richtung minimaler Reflexion auftritt, d.h. für Licht polarisiert parallel zur Projektion von $\vec{m}_w$ auf die betreffende Kristallfläche. Dieser Übergang ist jedoch so schwach, daß nur sehr weiche Strukturen im Reflexionsspektrum erscheinen, und dadurch eine Zuordnung nur sehr ungenau möglich ist. Darüberhinaus muß die L-T-Aufspaltung dieses Übergangs um etwa 1.5 Größenordnungen kleiner sein als die zu $\vec{m}_s$ gehörende, d.h. sie liegt im 100 meV-Bereich. Ordnet man die stärkeren Strukturen nahe der longitudinalen Resonanz L der zu $\vec{m}_w$ gehörenden Davidov-Komponente zu, so führt dies auf eine unwahrscheinlich große Aufspaltung dieses schwachen Überganges von etwa 1.5 eV. Es ist eher möglich, daß die in Reflexion gefundenen kleinen Strukturen nahe 2.8 eV durch das Übergangsmoment $\vec{m}_w$ erzeugt werden. Ebenso gut möglich ist jedoch auch, daß diese Strukturen einer Oberflächenanregung desorientierter Moleküle zuzuordnen sind (vgl. Kap. 3.2., 4.4.).

Die gleichen Voraussetzungen, die uns bei CTIP zur Anwendung der anisotropen Polaritonentheorie veranlaßten - ein Übergang hoher Oszillatorenstärke und starke Anisotropie - sind in analoger Weise bei TCNQ⁰ erfüllt. Deshalb wollen wir die Ergebnisse dieser

Theorie auch auf TCNQ^0 anwenden. Demzufolge entstehen die Reflexionsbanden unterschiedlicher Breite wiederum durch die Richtungsdispersion der außerordentlichen Polaritonenmode. Im Folgenden wird durch eine quantitative Berechnung der Richtungsdispersion $\Omega(\alpha)$ eine Erklärung der optischen Spektren gegeben.

Wegen der starken Resonanz in ϵ_2 ($\epsilon_2 = 90$) gehen wir wieder davon aus, daß für den Kristall im Bereich dieses Übergangs eine optische Vorzugsrichtung geschaffen wird. Auch in dem monoklinen biaxialen TCNQ^0 -Kristall halten wir die Annahme uniaxialer Symmetrie im Energiebereich zwischen 2.5 und 4.5 eV für gerechtfertigt, da das zweite resultierende Übergangsmoment $\vec{m}_w$ außerordentlich klein ist. Abgesehen von den geringfügigen Strukturen für senkrecht polarisiertes Licht, beträgt R im gesamten Energiebereich bis über 4.5 eV etwa 6%. Wir können den TCNQ^0 -Kristall also als uniaxial betrachten. Die Richtung von $\vec{m}_s$ spielt die Rolle der optischen Achse. Damit sind wir in der Lage die Richtungsdispersion zu berechnen. Analog zu CTIP setzen wir an

$$\epsilon_{\perp} = 2.6 \quad (1)$$

$$\epsilon_{||} = \epsilon_{||}(\infty) \cdot \frac{L^2 - \omega^2}{T^2 - \omega^2}, \quad (2)$$

wobei sich für $\epsilon_{||}(\infty)$ über die Lyddane-Sachs-Teller-Relation ein Wert von 3.2 ergibt. Der Wert von $\epsilon_{\perp}$ wurde direkt aus $R_{\perp}$ gewonnen. Mit diesem DK-Tensor kann nun wieder mit Hilfe von Gleichung (4) (Kapitel 4.2.) die Richtungsdispersion $\Omega(\alpha)$ berechnet werden (Fig.15). Wie man sieht, besteht auch bei TCNQ^0 gute Übereinstimmung zwischen der gerechneten Kurve und den Meßpunkten, den Resonanzenergien Ω auf der {010}-, {110}- und {001}-Fläche aus Tabelle 3. Es muß darauf hingewiesen werden, daß diese Kurve überhaupt keinen freien Parameter zur Anpassung enthält; denn auf der {010}-Fläche wo $\vec{k} \perp \vec{m}_s$ ($\alpha = 90^\circ$), erhält man direkt die Werte der transversalen und longitudinalen Resonanz T und L. In diesem Fall stellt das außerordentliche Polariton bei einer {010}-Fläche eine rein transversale Mode dar (Grenzfall $\alpha = 90^\circ$).

Die Beschreibung im anisotropen Polaritonenbild liefert also auch eine befriedigende Erklärung der optischen Spektren von TCNQ^0 -Kristallen.

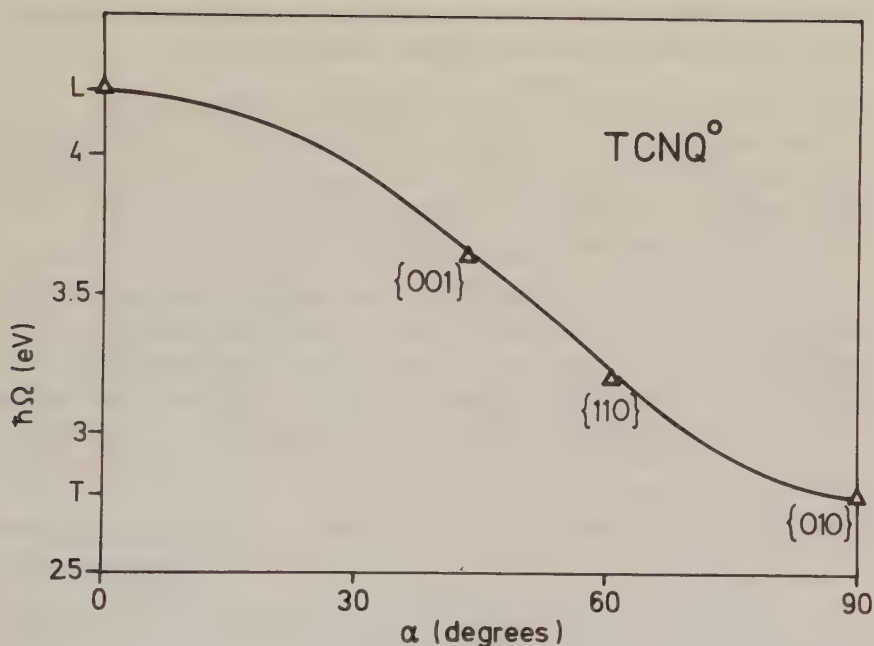


Fig.15 : Berechneter Verlauf der Richtungsdispersion $\hbar\Omega(\alpha)$ gemäß Gleichung (4) 4.2. in TCNQ° -Kristallen. Die Punkte repräsentieren die Lage der experimentell ermittelten Werte der Resonanzenergie auf den verschiedenen Kristallflächen.

4.4. Einfluß der Oberflächenqualität auf die optischen Spektren

In den beiden letzten Abschnitten haben wir gesehen, welche Bedeutung die Richtungsdispersion für den Verlauf der optischen Spektren eines anisotropen Molekulkristalls hat. Die Richtungsdispersion der außerordentlichen Polaritonenmode beruht auf einer Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit einer Elementaranregung im Volumen eines Festkörpers. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß bei solchen Kristallen wegen der geringen Eindringtiefe des Lichtes auch die Oberfläche einen großen Einfluß auf die Spektren haben muß. Zum Teil war dieser Punkt bereits bei der Besprechung der Spektren einer {010}- und {10 $\bar{1}$ }-Fläche diskutiert

worden (vgl. Kap.3.2.). Streuung durch mikroskopische und makroskopische Rauigkeiten können zu starken Verfälschungen des Spektrums führen. Wegen der geringen Eindringtiefe des Lichtes spielen auch Oberflächenanregungen eine Rolle.

Der folgende Abschnitt soll einen Einblick geben, welche Variationsbreite die Oberflächenqualität im Verlauf der optischen Spektren hervorruft. Besonders wichtig ist ihre Bedeutung, wenn an Kristallen unbekannter Struktur eine Zuordnung von Übergängen aus den optischen Spektren vorgenommen werden soll.

Als erstes Beispiel betrachten wir das Reflexionsvermögen einer gestörten {110}-Fläche, an der man im Mikroskop makroskopische Inhomogenitäten feststellen konnte. Es waren dabei deutlich unterschiedliche Bereiche festzustellen, die silbrig und grün reflektierten. In Fig.16 sieht man die Reflexionsspektren, die von ver-

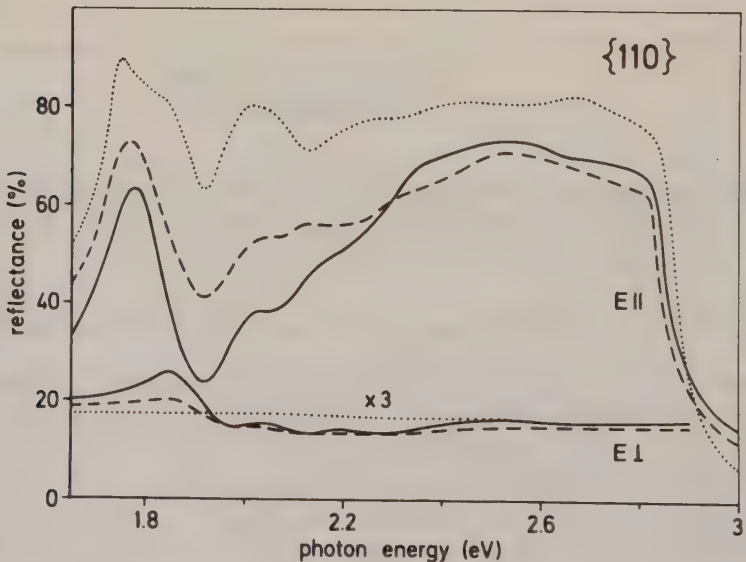


Fig.16 : Reflexionsspektren von {110}-Flächen eines CTIP-Kristalls mit unterschiedlicher Oberflächenqualität für ||- und ⊥-Polarisation des Lichtes. Gepunktete Kurven: gute Oberflächenqualität, gestrichelte und ausgezogene Kurven: abnehmende Oberflächenqualität.

schiedenen Bereichen der Probe stammen. Die starke Polarisationsabhängigkeit bleibt erhalten. Die eine Reflexionsbande (gestrichelte Kurve) ähnelt der einer ungestörten {110}-Fläche (punktierte Kurve) noch relativ stark. Der wesentliche Unterschied besteht in dem Einbruch nahe 2 eV. Über den gesamten Spektralbereich wird der Absolutwert der Reflexion durch die schlechtere Oberflächenqualität verringert. Im Spektrum des anderen Bereiches der Fläche (ausgezogene Kurve) verringert sich der Absolutwert noch einmal, was auf eine noch stärkere Störung der Oberfläche hindeutet. Dementsprechend verstärkt sich der Einbruch, so daß es zu einer weitergehenden Abtrennung des 1.8 eV-Peaks von der Bande kommt. Das Verhältnis der Reflexionswerte des ersten Maximums zu dem des ersten Minimums steigt bei den 3 Spektren mit abnehmender Oberflächenqualität von 1.4 über 1.75 nach 2.65 an. Es ist bemerkenswert, daß die größten Unterschiede der 3 Spektren in dem Spektralgebiet auftreten, wo R durch den Absorptionskoeffizienten k bestimmt wird. Oberhalb 2.5 eV, wo kleine Änderungen des Brechungsindex großen Einfluß auf den Verlauf von R haben, sind die Unterschiede gering (siehe Kap.3.1.).

Die Reflexion für senkrechte Polarisation zeigt zunehmende Strukturierung mit Abnahme der Oberflächenqualität. Der Hauptanteil dieser Struktur tritt bei 1.85 eV auf. Bei dieser Energie hatten wir auf Flächen guter Oberflächenqualität ebenfalls Struktur in den optischen Spektren gefunden und zwar für parallele Polarisation (vgl. punktierte Reflexionsbande dieser Figur). Diese Struktur wurde als Oberflächenanregung von Molekülen gedeutet. Die Zunahme dieser Struktur bei Kristallbereichen mit anwachsender Störung liefert einen Hinweis darauf, daß hier offenbar eine zunehmende Desorientierung der Moleküle an der Oberfläche vorliegt, so daß man daher auch eine Ankopplung an die Oberflächenanregung unter senkrechter Polarisation beobachten kann. Eine endgültige Klärung der Ursache dieser Struktur bleibt jedoch einer Untersuchung mit systematischer Veränderung der Oberflächenqualität vorbehalten.

Eine interessante Frage ist, welche Veränderung sich im Verlauf der DK zeigt, die man von dem R-Spektrum des gestörten Bereiches einer {110}-Fläche gewinnt (Fig.17). Man erkennt, daß die Resonanz

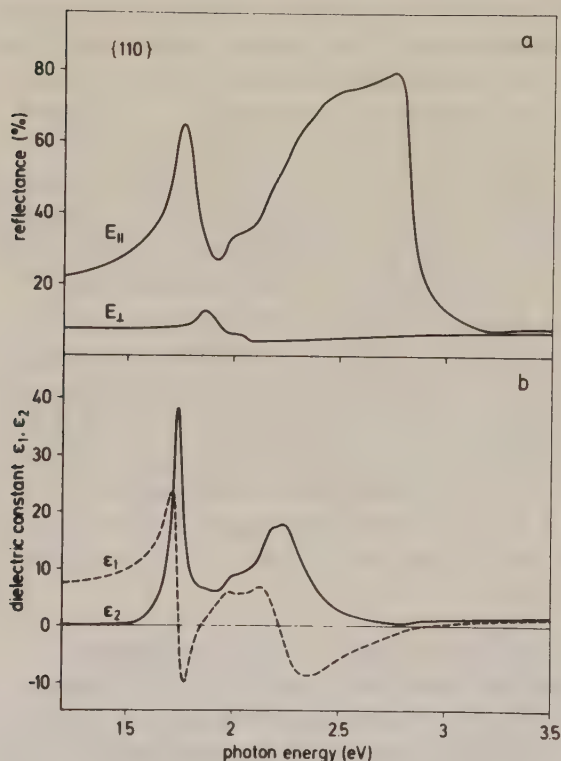


Fig.17 : Reflexionsspektren (a) und Spektren der DK (b) einer gestörten {110}-Fläche.

im ϵ_2 -Spektrum zustande kommt.

Im ϵ_1 -Spektrum (gestrichelte Kurve) macht sich der starke Einschnitt der Reflexion bei 2 eV durch positive Werte zwischen 1.85 und 2.2 eV bemerkbar. Dieser ϵ_1 -Verlauf ist typisch für zwei dicht aufeinanderfolgende Resonanzen.

Diese Ergebnisse zeigen, welche Variationsbreite in den optischen Spektren möglich ist, wenn man Oberflächen unterschiedlicher Qualität vorliegen hat. Besonders wichtig wird der Einfluß der Oberflächenqualität, wenn man einen bisher unbekannten Kristall untersucht. Als Beispiel dafür wollen wir die optischen Spektren

bei 1.73 eV erhalten bleibt. Der übrige Teil des ϵ_2 -Spektrums läßt sich jedoch nicht als eine Folge von vibronischen Repliken deuten (vgl. Fig.3). Bei 2.2 eV tritt nämlich eine weitere beträchtliche Resonanz auf. Die Herkunft dieser Resonanz ist noch weitgehend unklar. Die Beobachtungen im Mikroskop deuten darauf hin, daß bei dieser verformten {110}-Fläche eine morphologische Verwachsung mit der benachbarten {010}-Fläche (siehe Fig. 2a) stattgefunden hat. Es wäre denkbar, daß dadurch die zusätzliche Struktur

eines Trimethincyanin-Kristalls (TIT) vorstellen, dessen Oberflächenbeschaffenheit ebenfalls nicht gut war. Die Molekülstruktur dieses Farbstoffs findet man in Fig.18. Der wesentliche Unterschied zum CTIP-Molekül besteht in der um eine konjugierte Doppelbindung verkürzten Polymethin-Kette. Dadurch erfolgt der Übergang des π -Elektronensystems der Einzelmoleküle in Lösung erst bei 2.28 eV und die Oszillatorstärke sinkt auf den Wert $f = 1.48$ (CTIP, $f = 1.89$). Die Kristallstruktur von TIT ist bislang nicht

bekannt, insbesondere nicht die Orientierung der Molekülachsen zur untersuchten Kristallfläche. Dadurch entstehen zusätzliche Schwierigkeiten bei der Deutung der Reflexion und der Dielektrizitätskonstanten.

Die optischen Spektren des TIT-Kristalls besitzen eine große Ähnlichkeit mit den Spektren einer gestörten {110}- bzw. {10 $\bar{1}$ }-Fläche von CTIP (siehe Fig.17,9). Offenbar zeigen Spektren verschiedener Kristallflächen, deren Gemeinsamkeit in einer schlechten Oberflächenqualität besteht, einen

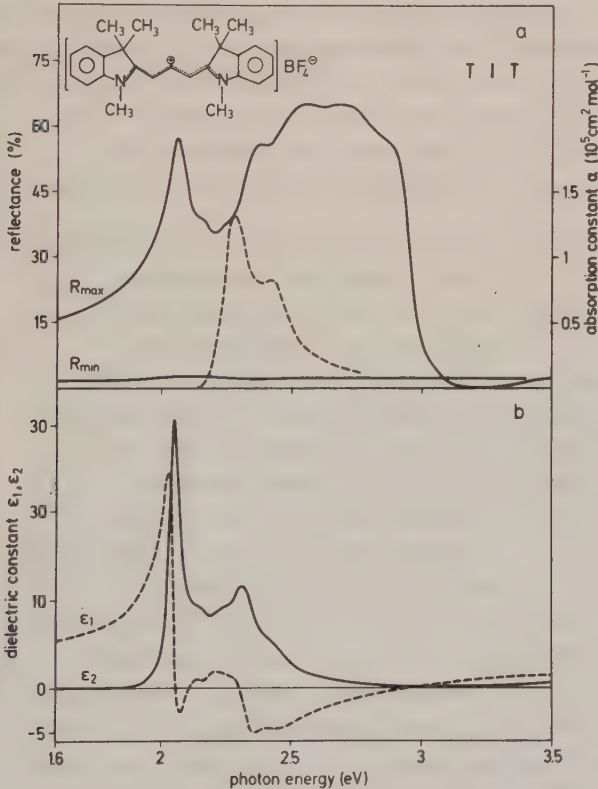


Fig.18 : (a) Molekülstruktur und Absorptionsspektrum des Trimethincyanin-Farbstoffs Bis(1,3,3-Trimethyl-Indolenin-2-yl)Trimethin-Tetrafluorborat (TIT) in Methanollösung (gestrichelte Kurve). Ausgezogene Kurven: Reflexionsspektren einer silbrigen Fläche für maximale und minimale Reflexion bei Zimmertemperatur. (b) Spektren der DK aus dem R_{max} -Spektrum.

ähnlichen Verlauf. Zunächst beobachtet man wiederum ein stark anisotropes Reflexionsvermögen (Fig.18a). Analog zum Pentamethincyanin wird angenommen, daß die Reflexionsbande zwischen 2.0 und 3 eV durch die erste Anregung des π -Elektronensystems des Trimethinfarbstoffes hervorgerufen wird. In der Bande erfolgt nach dem ersten Reflexionsmaximum nahe 2 eV ein Einbruch im Spektrum um 2.2 eV. Es entsteht also die Frage, stammt die vorliegende Reflexionsbande von einer Kristallfläche, die einer $\{110\}$ -Fläche mit kleinem Inklinationswinkel des Übergangsmoments gegenüber der Kristallfläche entspricht, oder einer Fläche mit größerem Inklinationswinkel, wie beispielsweise die $\{10\bar{1}\}$ -Fläche. In letzterem Fall wäre der erste Reflexionspeak keine Eigenschaft der Fläche selbst, sondern eine durch Oberflächenrauigkeit bedingter "extrinsischer" Peak. Diese Frage läßt sich ohne Kenntnis der Kristallstruktur nur anhand einer perfekten Oberfläche entscheiden.

Auch die KKA kann in diesem Fall nicht weiterhelfen. Der Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 ist typisch für das Auftreten von 2 Resonanzen, die von vibronischen Satelliten begleitet werden. Das erste Maximum des ϵ_2 -Spektrums erfolgt bei 2.05 eV und wird offenbar von 2 vibronischen Satelliten mit einer Energie von 95 meV begleitet. Das zweite Maximum liegt nahe 2.3 eV und hat auch im Abstand von 95 meV eine vibronische Replik. Dem ersten Hauptpeak von ϵ_2 bei 2.05 eV ordnen wir die Resonanz des π -Elektronensystems im Kristall zu. Aus dem ϵ_1 -Spektrum gewinnt man für die L-T-Aufspaltung einen Wert von 0.9 eV. Dadurch kennen wir aber noch nicht den Wert der transversalen und longitudinalen Resonanz des Polaritons im Kristall; denn wir erwarten auch bei TIT eine starke Richtungsdispersion dieses Übergangs. Da die Lage der Moleküle relativ zur Kristallfläche nicht bekannt ist, tauchen eine Reihe von Fragen bei der Interpretation dieses Spektren auf, die bisher noch nicht geklärt werden konnten: kann man TIT-Kristalle im fraglichen Energiebereich als uniaxial betrachten? Welchen Wert hat die transversale bzw. die longitudinale Resonanz? Ist der 2.05 eV-Peak im ϵ_2 -Spektrum eine "intrinsische" Eigenschaft dieser Fläche oder stammt er von Anteilen anderer Kristallflächen? Insgesamt können wir aus den Spektren von Fig.18 zumindest schließen, daß der TIT-Kristall auf einer bestimmten Fläche eine Resonanzenergie nahe 2.05 eV besitzt, die der Anregung des π -Elektronensystems im Kristall entspricht.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Reflexionsspektren sind charakteristisch für viele andere Kristallflächen mit einer weniger guten Oberflächenqualität. Die Beispiele machen deutlich, daß wegen der starken Resonanz der Farbstoffmoleküle die Oberflächenqualität eine entscheidende Rolle spielt. Das gilt natürlich auch für andere Materialien mit ähnlich starken Übergängen (z.B. TCNQ⁰). Nur Reflexionsspektren von sehr guten Oberflächen können zweifelsfrei analysiert werden. Deshalb muß man bei der Zuordnung von Strukturen in den optischen Spektren sehr viel Vorsicht walten lassen, insbesondere dann, wenn diese Strukturen von weniger perfekten Flächen gewonnen wurden oder die Kristallstruktur unbekannt ist.

5. Ausblick

Die in dieser Arbeit untersuchten CTIP-Kristalle geben ein besonders einfaches Beispiel für die Richtungsdispersion. Die L-T-Aufspaltung besitzt eine Größe von 1.2 eV, und im interessierenden Spektralbereich gibt es nur einen starken optischen Übergang, so daß eine quantitative Berechnung der Richtungsdispersion unter Verwendung einer einfachen Lorentzformel für die DK möglich ist. Wie die Anwendung auf die Reflexionsspektren von TCNQ⁰-Kristallen zeigt, ist dieses Verfahren nicht auf CTIP-Kristalle beschränkt, sondern kann auf verwandte Molekülkristalle angewendet werden, die isolierte Übergänge hoher Oszillatorstärke besitzen und stark anisotrop sind. Solche Materialien stellen somit eine Art Modellsubstanz zum Studium außerordentlicher Exziton-Polaritonenmoden dar. Darüberhinaus spielt die Richtungsdispersion in den Spektren solcher Molekülkristalle sicherlich eine größere Rolle und muß ernsthaft berücksichtigt werden, wenn man eine Zuordnung neuer Strukturen vornimmt.

Es wäre nun eine interessante Aufgabe, die Richtungsdispersion an Stoffen mit komplizierteren Kristallstrukturen zu untersuchen. In vielen Fällen lassen sich die Konstituenten von Molekülkristallen auf mehrere verschiedene Arten anordnen, so daß unterschiedliche Kristallmodifikationen entstehen. Beispielsweise würde ein Pentamethinkristall, dessen Moleküle in der Einheitszelle nicht mehr parallel zueinander ausgerichtet sind, zwei senkrecht aufeinander polarisierte Übergänge besitzen. In diesem Fall erwarten wir beim außerordentlichen Polariton das Auftreten der dritten Mode oder möglicherweise ein biaxiales Verhalten. Wie wir im Falle von TCNQ⁰-Kristallen gesehen haben, ist dazu allerdings eine stärkere Verkipfung der Molekülachsen gegeneinander erforderlich. Es ist wahrscheinlich, daß eine solche nicht parallele Anordnung der Moleküle in der eingangs erwähnten zweiten Modifikation von CTIP-Kristallen mit 6 Molekülen in der Einheitszelle vorliegt. Dieses vergleichbare System würde sich daher für eine Untersuchung der Richtungsdispersion in diesem komplizierteren Fall anbieten.

Eine andere Möglichkeit zum Studium außerordentlicher Polaritonenmoden bei komplizierterer Anordnung der optischen Übergangsmomente besteht in der Verwendung von Polymethincyanin-Farbstoffen verschiedener Kettenlänge (Mono-, Tri- und Hepta-methincyanine). Polymethincyanine sind dazu besonders gut geeignet, da es möglich ist, durch Variieren der Länge der Methinkette die Polarisierbarkeit, die optische Resonanzfrequenz, die Oszillatorstärke sowie die Struktur der Kristalle systematisch zu ändern. Es hat sich gezeigt, daß solche systematischen Untersuchungen innerhalb einer Stoffklasse besonders hilfreich für das Verständnis der auftretenden physikalischen Eigenschaften sind.

Eine weitere interessante Fragestellung ergibt sich unmittelbar aus dem Dispersionsverlauf des anisotropen Polaritons (Fig.11). In uniaxialen Kristallen besteht keine Wechselwirkung zwischen den beiden Moden. Eine Störung dieser Symmetrie macht den Kristall biaxial, so daß eine solche Wechselwirkung auftritt. HOPFIELD hat durch Absorptionsmessungen an CdS gezeigt, daß in uniaxialen Kristallen durch Anlegen eines Magnetfeldes eine Wechselwirkung zwischen der ordentlichen Mode (Lichtgerade) und der außerordentlichen Mode eines Polaritons erzeugt werden kann [26]. Dies führt zu einer Aufbiegung der Lichtgeraden und einer Resonanz bei der Energie, wo sich die Dispersionskurven des ordentlichen und außerordentlichen Polaritons schneiden. Eine geringe mechanische Spannung im Kristall kann ebenfalls eine solche Wechselwirkung der beiden Moden untereinander bewirken. Das Auftreten von Absorptionsstrukturen nahe dem Schnittpunkt der beiden Moden wurde bei CdS-Kristallen auch ohne ein äußeres Magnetfeld beobachtet und einer inneren mechanischen Spannung der Probe zugeschrieben [27]. Solche Strukturen scheinen auch in den Spektren des ordentlichen Strahls von TCNQ^0 -Kristallen eine Rolle zu spielen, wo nahe der longitudinalen Resonanz L Reflexionspeaks auftreten (Fig.14). Es wäre also eine reizvolle Aufgabe, diese Wechselwirkung der beiden Moden an statisch verspannten CTIP- oder TCNQ^0 -Kristallen oder durch Piezomodulation zu untersuchen.

An dieser Stelle möchte ich den Herren Prof. Dr. W. Fuhs und Prof. Dr. G. Weiser meinen besonderen Dank aussprechen, die mich bei dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben. Durch ihre intensive und ermunternde Betreuung haben sie ganz wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank gilt außerdem den Herren Prof. Dr. Ch. Reichardt, Dr. L.v. Szentpaly und Dr. W. Preßler für anregende Diskussionen und für das zur Verfügungsstellen der Farbstoffkristalle.

Bei Herrn Prof. Dr. R. Allmann bedanke ich mich für die kooperative Zusammenarbeit über die Kristallstruktur.

Herrn Dr. D. Engemann danke ich für die Entwicklung einer zeit-sparenden Fassung des KKA-Programmes.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Literaturverzeichnis

- [1] B.G. Anex and W.T. Simpson,
Reviews of Modern Physics 32, 466 (1960)
- [2] B.M. Fanconi, G.A. Gerhold and W.T. Simpson,
Molecular Crystals and Liquid Crystals 6, 41 (1969)
- [3] B.B. Johnson, D. Gramaccioni and W.T. Simpson,
Molecular Crystals and Liquid Crystals 28, 99 (1974)
- [4] E.E. Koch and A. Otto, phys.stat.sol.(b) 51, 69 (1972)
- [5] R.R. Penelly and C.J. Eckhardt,
Chemical Physics 12, 89 (1975)
- [6] J.J. Hopfield, Phys.Rev. 112, 1555 (1968)
- [7] J.J. Hopfield, Proc.Int.School of Physics "Enrico Fermi",
Course XLII, edited by R.J. Glauber, Academic Press,N.Y.
(1969), p.340
- [8] E. Tosatti, Proc.Int.School of Physics "Enrico Fermi",
Course LII, edited by E. Burstein, Academic Press,N.Y.
(1972), p.138
- [9] E. Tosatti and G. Habeke, Nuovo Cimento 22B, 87 (1974)
- [10] L. Merten, Festkörperprobleme XII, edited by O. Madelung,
Pergamon,Vieweg (1972), p.343
- [11] E.E. Koch and A. Otto, Chem.Phys. 3, 370 (1974)
- [12] S. Kunstreich and A. Otto, Chem.Phys. 3, 384 (1974)
- [13] J. Biellmann, M. Grosmann and S. Nikitine, Proc.Taormina
Conf. on Polaritons, edited by E. Burstein, Pergamon Press
(1974), p.183

- [14] W. Preßler, Dissertation, Marburg (1975)
- [15] R. Allmann, T. Debaerdemaeker, A.R. Ferwanah, W. Preßler, Ch. Reichardt, Chemische Berichte, im Druck
- [16] R. Allmann, private Mitteilung
- [17] G. Scholle, Diplomarbeit, Marburg (1975)
- [18] R. Klucker, U. Nielsen, DESY SR-73/5 (1973)
- [19] Ch. Reichardt, private Mitteilung
- [20] H. Ehrenreich, H.R. Philipp, Proc.Int.Conf.Semicond.Phys., Exeter (1962), p.367
- [21] U. Born and E. Wolf, Principles of Optics, Pergamon Press (1959), p.667
- [22] E. Tosatti, Nuovo Cimento 63B, 54 (1969)
- [23] M.R. Philpott, Advances in Chemical Physics XXIII, edited by I. Prigogine and S.A. Rice, John Wiley & Sons (1973), p.227
- [24] R.E. Long, R.A. Sparks and K.N. Trueblood, Acta Cryst. 18, 932 (1965)
- [25] Davidov, Theory of Molecular Excitons, McGraw-Hill, N.Y. (1962)
- [26] J.J. Hopfield, Proc.Int.Conf.Semicond.Phys., Kyoto (1966) J.Phys.Soc.Japan 21, Supplement (1966), p.77
- [27] C.H. Henry, Phys.Rev. 143, 627 (1966)

Lebenslauf

Persönliches : Geboren am 15.12.1947 in Marburg/Lahn als Sohn
des jetzigen Vorsitzenden Richters Heinrich
Hesse und seiner Ehefrau Erika, geb. Fischer.

Schulbildung : 1954-1958 Grundschule in Wiesbaden und Kassel
1958-1966 Gymnasium in Kassel
4.11.1966 Reifeprüfung

Studium : 1966-1973 Studium der Physik an der Philipps-
Universität Marburg
23.4.1969 Vordiplom
20.2.1973 Diplom
anschließend Dissertation an der Philipps-
Universität Marburg

